

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Ökoloogia ja Maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Lauri Joosu

Alumiiniumi käitumine põlevkivituha leostumisel

Magistritöö keskkonnatehnoloogia erialal

Juhendajad:
Kalle Kirsimäe
Martin Liira

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja: /allkiri, kuupäev/

Osakonna juhataja: /allkiri, kuupäev/

Tartu 2010

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	3
2. EESTI PÕLEVKIVI	5
2.1. Varud ja kasutamine	5
2.2. Kukersiidi mineraalne ja keemiline koostis	7
2.3. Põlevkivituha keemiline ja mineraalne koostis	9
2.4. Põlevkivituha leostumisnäitajad	10
3. ALUMIINIUMI KÄITUMINE VESIKESKKONNAS NING MÕJU ORGANISMIDELE	11
3.1. Alumiiniumi lahustumine vesikeskkonnas	11
3.2. Alumiiniumi mõju inimese tervisele	14
3.3. Alumiiniumi toksilisus teistel organismidele kõrgetel pH väärtustel	15
4. MATERJAL JA MEETODID	17
4.1. Filterkatsed	17
4.1.1 Katseseadmete kirjeldus	17
4.1.2 Katseseadmete töö kirjeldus ning analüüsitud parameetrid	18
4.2. Väikesemahulised katsed	19
4.2.1 Katsete kirjeldus	19
4.2.2 Tuha, tuhasette ja pulbi leostumise katse	19
4.2.3 Pulbi ja tuhaplatoo ringlusvee alumiiniumi sisalduse mõõtmine	19
4.2.4 Erineva vanusega tuhasette leostumise uurimine erinevatel tahkis/vesi vahekordades.	20
4.2.5 Analüüsiseadmete ja metoodika kirjeldus	20
5. TULEMUSED	21
5.1. Suuremahulised välikatsed	21
5.1.1 Alumiinium	21
5.1.2 Sulfaat ioon	22
5.1.3 Kaltsium	23
5.1.4 Kaalium	24
5.1.5 Räni	25
5.1.6 pH	26
5.2. Väiksemahulised katsed	27
5.2.1 Tuha, tuhasette ja pulbi leostumise katse	27
5.2.2 Pulbi ja tuhaplatoo ringlusvee alumiiniumi sisalduse mõõtmine	28
5.2.3 Erineva vanusega tuhasette leostumise uurimine erinevatel tahkis/vesi vahekordades.	28
6. ARUTELU	30
KOKKUVÕTE	35
SUMMARY	37
KASUTATUD KIRJANDUS	39
LISA 1	43

1. SISSEJUHATUS

Eesti elektrienergia tootmine toetub peamiselt kohalikku kerogeenset põlevkivi põletavatele soojuselektrijaamadele. Küttematerjali madala kütteväärtuse ja suure anorgaanilise materjali sisalduse tõttu tekib põlemisel suurtes kogustes tuhka. Tuha peamisteks koostisosadeks on kaltsiumi rikkad mineraalid - kustutamata lubi (CaO), anhidriit (CaSO_4), kaltsiit (CaCO_3), beliit ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) ning kvarts (SiO_2) ning põlemisel amorfiseerunud silikaadid (savimineraalid), mis moodustavad klaasja massi. Valdav osa tekkinud tuhast ladestatakse tuhaplatoodesse, kus see hüdratiseerub ning aeglaselt karboniseerub moodustades uued mineraalsed faasid nagu näiteks kaltsiit (CaCO_3), portlandiit [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] ja ettringiit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31,5\text{H}_2\text{O}$).

Kõrge kaltsiumi sisalduse tõttu on perspektiivne kasutada hüdratiseerunud põlevkivi tuhasetel fosfori ärastamiseks reoveest. (Vohla et al., 2007; Kaasik et al., 2008; Liira et al., 2009; Kõiv et al., 2009) on näidanud, et hüdratiseerunud tuhasette maksimaalne fosfori sidumisvõime ulatub kuni 65 mg ühe grammi tuha kohta ja fosfori pikaajaline sidumiseefektiivsus varieerub 67-95%. Hüdratiseerunud põlevkivituhasete filtrid sobiksid reoveepuhastuseks ennekõike väikeste ülalpidamiskuludega tehismärgalasüsteemides, mis on projekteeritud üksikelaanutele ja väikestele elamugruppidele.

Tuhasette kui sekundaarse toorme kasutamisel reoveepuhastusel peab aga arvestama materjali lahustumisega ning võimalike keskkonnale ohtlike komponentide vabanemisega. Varasemad uuringud on näidanud, et tüüpiliste keskkonnale ohtlike raskmetallide leostumine on vähenenud ning ei ületa seadustes toodud normatiive (Puura et al., 1992; Velts et al., 2009). Veelgi enam, pikaajalises suuremõõdulises filtratsioonikatses isegi mõnede raskmetallide sidumist (Kirsimäe jt., 2008). Senini on olulisemate probleemidena tuhasettefiltermaterjali kasutamisel nimetatud, et põlevkivituhaga kokkupuutuv vesi omandab kõrge pH väärtuse ja filtermaterjalist toimub täiendava sulfaadi väljakandumine (Kirsimäe jt., 2008).

Siiski peab arvestama, et tugevalt aluselises keskkonnas kasvab mitmete muidu normaalsetel keskkonnatingimustel vähelahustuvate elementide lahustuvus. Üheks selliseks

elemendiks on alumiinium, mille lahustuvus normaaltingimuste pH väärtustel 5-8 on väga madal (alla 0,01 mg/l), kuid lahustuvus kasvab eksponentsiaalselt nii happelistes kui ka aluselistes keskkondades (Weiner, 2008). Kuigi alumiinium on looduses laialt levinud ei ole see teadaolevalt inimorganismile vajalik element (Williams, 1999). Kuna alumiiniumi lahustuvus on neutraalse pH ümbruses väga väike, siis ei ole tavatingimustes kuigi suured ka organismi sattuvad kogused ning seda võib pidada kahjutuks elemendiks. Siiski, meditsiinilised uuringud ning loomkatsed (Goyer ja Cherian, 1995; Walton, 2007; Burtis et al., 2008; Walton, 2009) näitavad, et Al dooside suurenemine põhjustab inimestel erinevaid terviseprobleeme häirides näiteks organismi sisest kaltsiumiringlust ning põhjustades luude pehmenemist.

Käesoleva töö eesmärk on selgitada alumiiniumi käitumine põlevkivituha hüdratiseerumisel, ladestatud põlevkivituhaplatoodel ja hüdratiseeritud tuhasette kasutamisel reoveepuhastuses. Nendes tingimustes, kus järsult kasvab keskkonna pH, võiks oodata Al mobiliseerumist ning sattumist ebasoovitavalt kõrgetes kontsentratsioonides ümbritsevasse keskkonda.

2. EESTI PÕLEVKIVI

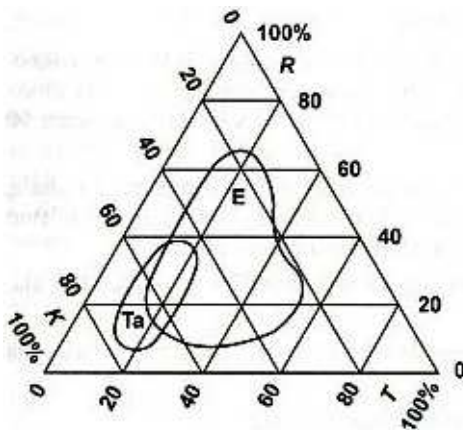
2.1. Varud ja kasutamine

Põlevkivi üldtunnustatud definitsioon puudub. Enamasti nimetatakse põlevkivideks savikaid või karbonaatse koostisega peeneteralisi settekivimeid, mis sisaldavad tahket orgaanilist ainet – kerogeeni (Aaloe, 2003). Kerogeen on ainuraksete organismidest, vetikatest, bakteritest ning füto- ja zooplanktonist koosnev orgaaniline mass (Ots, 2004).

Eestis leiduvat kaevandamisväärtset põlevkivi nimetatakse kukersiidiks, mis on oma kvaliteedi poolest üks parimaid põlevkive maailmas (Kattai, 2000). Eestis leiduvad kukersiidi varud kuuluvad Balti põlevkivibasseini, mis hõlmab Kirde-Eestit ja laieneb ida suunas Venemaale. Balti põlevkivibasseini pindala on umbes 50 000 km² ning see jaguneb kolmeks maardlaks – Eesti, Leningradi ja Tapa. Esimeses kahes levivad kaevandamisväärsed põlevkivid ning nad on eraldatud ainult poliitilistel põhjustel. Eraldi paiknev Tapa maardla on arvestatud passiivse varu hulka. (Raukas ja Teedumäe, 1997)

Eesti maardla põlevkivivaru on 4,975 Gt, millest aktiivset tarbevaru on 1,167 Gt (Ots, 2004). Tapa maardla põlevkivivaru on 2,6 Gt (Ots, 2004). 2007-2008 majandusaastal kaevandati Eestis põlevkivi 16,314 miljonit tonni, mis on viimase 15 aasta suurim kogus (Eesti Energia Kaevandused AS tootmistegevus, interneti allikas). Enim kaevandati Eestis põlevkivi 1980-nendate aastate keskel, kui tootmismahud küündisid 31 miljoni tonnini (Eesti Energia Kaevandused AS tootmistegevus, interneti allikas). Kaevandatud põlevkivist kasutati 2007-2008 majandusaastal enamus elektrienergia tootmiseks (14,364 milj. t.), vähemal määral tarbiti põlevkiviõli tootmiseks (2,715 milj. t.) ning tsemendi valmistamiseks (0,151 milj. t.) (Eesti Energia kaevandused AS müügitegevus, interneti allikas).

Kukersiidi orgaanilise, karbonaatse ja terrigeense osa vahekord, muutub maardlates suurtes piirides (joonis 1). Tapa maardla orgaanilise aine sisaldus jääb alla 40 %, Eesti maardlal ulatub aga üle 60%.



Joonis 1. Põlevkivi koostise kolmikdiagramm. E-Eesti põlevkivimaardla, Ta-Tapa põlevkivimaardla. R-orgaaniline osa, T-terrigeenne osa, K-karbonaatne osa (Ots, 2004).

Eestis toodetakse umbes 95% elektrienergiat põlevkivist, mis tuleb Balti ja Eesti soojuselektrijaamadest (Eesti Energia Narva Elektrijaamad AS tooted, interneti allikas). Eesti soojuselektrijaam anti käiku 1969-1973. Sinna oli projekteeritud seitse 200 MW võimsusega ja üks 210 MW võimsusega energiaplokk, koguvõimsusega 1610 MW. Põlevkivi põletamine toimus ainult tolmpõletustehnoloogiat kasutades. 2004 aastal renoveeriti ühte 200MW võimsusega energiaplokki, kus senine tolmpõletustehnoloogia asendati keevkiht tehnoloogiaga ning võimsust suurendati 215 MW-ni. Balti soojuselektrijaama projekteeritud võimsus oli 1624 MW. Aastatel 1959-1962 rajati kümme 100 MW ning kaks 12 MW võimsusega turbiini. Teises etapis 1963-1965 rajati neli 200 MW võimsusega energiaplokki. Kogu jaam töötas põlevkivi tolmpõletustehnoloogiat kasutades. 2004 aastal renoveeriti ühte 200 MW võimsusega energiaplokki, kus senine tolmpõletustehnoloogia asendati keevkiht tehnoloogiaga ning võimsust suurendati 215 MW-ni. Lisaks kahele suurele elektrijaamale toimub põlevkivi põletamine elektri ja soojuse tootmise eesmärgil veel väiksemates jaamades ning põlevkiviõli tootmisprotsessis (Ots, 2004).

Tolmpõletustehnoloogiat kasutades toodetakse enamus elektrienergiat Eestis. Enne põletamist jahvatatakse põlevkivi mõne sajandiku millimeetri suurusteks teradeks. Edasi juhitakse põlevkivi tolmi koldesse, kus toimub põlemine 1300-1350° C juures. Küttekolde seintele on paigaldatud katlatorud ehk ekraan, mis saab leegilt soojuskiirgust ning seal tekib

aur, mis ajab ringi turbiini. Koldes toimuvad muutused põlevkivi mineraalses osas. Lubjakivi laguneb ning eraldub CO_2 , mis väljub koldest koos suitsu gaasidega. Sedasi eraldub ca 20 % tuha hulgast. Lisaks moodustub ca 10 % koldetuhka, mis vajub katla põhja ja kõrvaldatakse vagonettidega või uhutakse ära veejoaga. Lendtuhka tekib ca 70 %, mis eraldatakse multitsüklonitega ja elektrifiltritega (Aarna, 1989). Kuna valdav osa põlevkivist tarbitakse tolm põletus protsessi käigus, vaadeldakse eksperimentaalses osas just sedasi tekkinud põlevkivituha leostumisomadusi.

Keevkiht nimetatakse tahkete osakeste hõljumit gaasivoolus, mille sisemine liikumine annab vedeliku omadused. Keevkiht põletustehnoloogial töötavatel kateldel juhitakse katlasse alt õhku. Õhk läbib resti, mis tagab selle ühtlase horisontaalse jaotuse katlas. Tahkete osakeste kiht muutub gravitatsiooniväljaks keevkiht juhul kui alt tuleva õhu dünaamiline rõhujõud osakestele tasakaalustab nende raskusjõu. Kütuse keevkihi suure kokkupuutepinna tõttu on võimalikud palju madalamad põlemistemperatuurid – 750-950°C. Keevkiht põletamistehnoloogia kasutamine tagab puhtamad heitgaasid, sest väävel seotakse tuhafraktsiooni (Ots 2004).

2.2. Kukersiidi mineraalne ja keemiline koostis

Tabelis 1 on toodud Eesti maardla kukersiidi anorgaanilise osa mineraalne koostis. Ülekaalukalt suurima sisaldusega mineraal on kaltsiit. Terrigeense komponendina on peamiselt kvarts koos ortoklassi kuuluva päevakiviga. Savimineraalidest esineb enim illiiti ning vähemal määral kaoliniiti.

Tabel 1. Aidu karjäärast pärineva kukersiidi mineraalne koostis (Puura, 1992 järgi)

Mineral	Keemiline koostis	Sisalduse varieerumine	Keskmine sisaldus
Kvarts	SiO_2	3-11%	4,8%
Ortoklassi K-päevakivi	KAlSi_3O_8	1-5%	3,1%
Illit	$(\text{H}_3\text{O}, \text{K}) (\text{Al}_4, \text{Fe}_4, \text{Mg}_{10}) (\text{Si}_7\text{Al}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4$	4-17%	9,1%
Kaoliniit	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0-2%	0,4%
Püriit	FeS_2	1-3%	1,6%
Kaltsiit	CaCO_3	25-50%	39,0%
Dolomiit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0-5%	1,7%
Anorgaanilise materjali summaarne sisaldus		48-68%	59,7%

Tabelis 2 on toodud kukersiidi keemiline koostis mis arvutati, vastavalt nende sisaldusele mineraalides, mis on toodud tabelis 1. Suurema sisaldusega on kaltsiumoksiid, ränioksiid ja süsinikdioksiid. Alumiiniumoksiidi sisaldus on keskmiselt 5,8%.

Tabel 2. Kukersiidi anorgaanilise osa keemiline koostis (Puura, 1992).

Valem	Sisalduse varieerumine	Keskmine sisaldus
CaO	28-44%	37,5%
SiO ₂	18-26%	20,6%
TiO ₂	0,1-0,3%	0,2%
Al ₂ O ₃	4-8%	5,8%
FeS ₂	1,6-5%	2,6%
Fe ₂ O ₃	0,6-1,7%	1,0%
FeO	0,1-0,3%	0,2%
MgO	0,2-2,2%	1,2%
Na ₂ O	0,1-0,3%	0,14%
K ₂ O	1,5-3,2%	2,0%
CO ₂	22-33%	28,7%

Põlevkivi orgaaniline osa ehk kerogeeni sisaldus kukersiidis kõigub vahemikus 30-60% (Ots, 2004). Tema keemiline koostis on toodud tabelis 3.

Tabel 3. Kerogeeni koostis (Ots, 2004)

Keemiline element	Sisaldus kerogeenis
C	77,45%
H	9,7%
O	10,01%
N	0,33%
S	1,76%
Cl	0,75%

2.3. Põlevkivituha keemiline ja mineraalne koostis

Tulenevalt suurest anorgaaniliste ainete sisaldusest on põlevkivis tuhasus suur jäädes vahemikku 45-46% (Õispuu et al., 1999). Tuhasust ei mõjuta siiski ainult anorgaaniliste ainete sisaldus, sest põlemisprotsessi käigus toimub uute mineraalide teke ning osalt lähevad ained üle gaasifaasi ja emiteeritakse atmosfääri. Tuhasust mõjutab ka kerogeen, mille põlemisel võivad keemilised elemendid siirduda tuhka või reageerida mineraalosaga. (Ots, 2004)

Põlevkivi põlemisel lagunevad kaltsiit ja dolomiit ning tekivad lubi ja periklaas, mis seotakse peaaegu koheselt uute mineraalide koosseisu (Paat ja Traksmäe, 2002). Kaltsiit ja dolomiit ei lagune siiski alati ning nende väikseid kontsentratsioone võib leida nii kolde kui lendtuhast (Puura, 1992; Paat ja Traksmäe, 2002). Põlemise käigus tekivad lisaks eelpool kirjeldatutele ka beliit, hematiit, kaltsium aluminaat, kaltsium ferriidid ja aluminoferridid (Puura, 1992). Muutumatusena läbivad põletusprotsessi kvarts ja ortoklassi päevakivi, mis jäävad ka tuhasettes muutumatuks ega osale keemilistes protsessides (Kespre, 2004).

Valdavalt on tekkinud mineraalid ebastabiilsed ning kokkupuutel atmosfääri ja veega moodustuvad neist uued. Lubi hüdratiseerub täielikult 5-10 päeva jooksul, anhidriidil kulub selleks 10-18 päeva. Pärast anhidriidist kipsi moodustumist, seotakse see ettringiidiks ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$). Kui kogu CaSO_4 on seotud ettringiidiks hakkab moodustuma kaltsium aluminaat ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) (Puura, 1992). Lubi reageerib vee ja süsihappegaasiga ning kõigepealt tekib portlandiit [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], mis edasi reageerides süsihappegaasiga ning moodustub kaltsiidi (Paat ja Traksmäe, 2005).

Lisaks mineraliseerunud osale on põlevkivituhas amorfne faas, mis on tekkinud tõenäoliselt savimineraalide sulamisest. Arvatavasti toimub platoosettes aeglane amorfsest faasi kristalliseerumine ja smektiidi tüüpi mineraalide moodustumine (Kespre, 2004).

Põlevkivituha mineraloogiline koostis muutub hüdratiseerumise ja karboniseerimise käigus oluliselt. Tabelis 5 on tuhaplatoo ülemises 0,5m sügavusel paiknevate setete koostis.

Tabel 5. Põlevkivituha mineraloogiline koostis kaaluprotsentides (Kespre, 2004).

Mineraal	Keemiline koostis	sisaldus
Kaltsiit	CaCO_3	41,0
Ettringiit	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$	14,6
Kaltsium aluminaat	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	13,5
Portlandiit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	8,4
Kvarts	SiO_2	7,3
Amorfne faas	$n\text{SiO}_2 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$	5,7
K-päevakivi	KAlSi_3O_8	4,9
Smektiit	Al-silikaat	4,5

2.4. Põlevkivituha leostumisnäitajad

Kirjanduses leidub vähe andmeid, kus oleks uuritud põlevkivituhast elementide leostumist. Oluliselt rohkem on uuritud poolkoksi. Tabelis 6 on toodud tolmpõletustehnoloogiaga tekkinud põlevkivituhaga kontaktis olnud vees lahustunud elementide sisaldused. Eksperiment kestis 3 tundi ning tuha vee suhe oli 1/10. Väärtused on keskmistatud.

Tabel 6. Vees sisalduvate ionide kontsentratsioon mg/l (Velts et al., 2009).

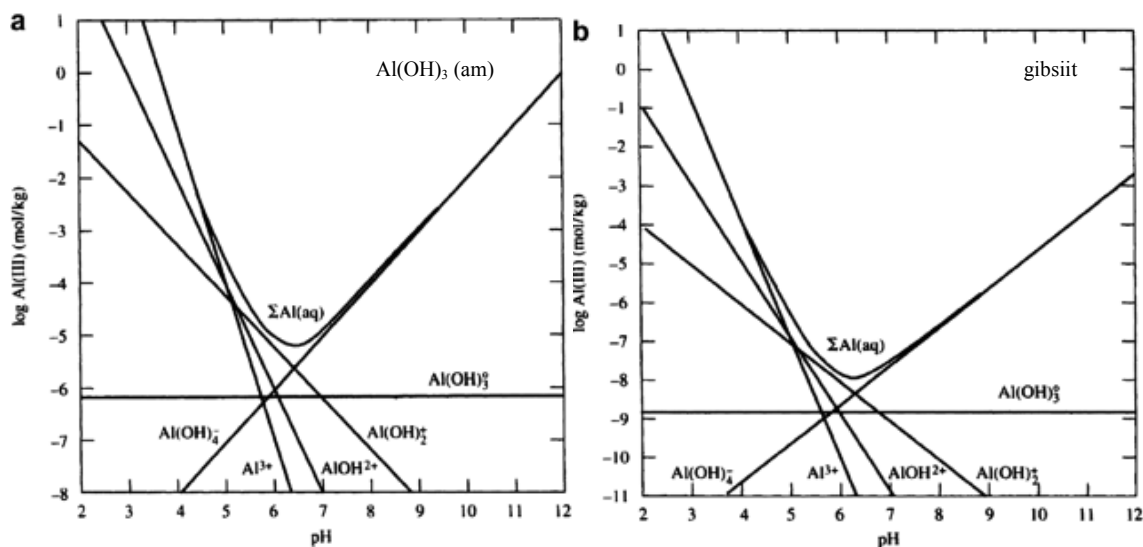
Ca	K	Na	Si	Al	Fe, Mg, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Cd	SO_4^{2-}
1620	81	2,8	<0,5	<0,5	0	1988

Kirjanduses leidub pikema leostumise perioodiga katseid, mis on läbiviidud aluselise kivisöe tuhaga. Türgi erinevatest maardlatest pärit kivisöe lendtuha leostumisel destilleeritud veega (suhe 1/4) 48 tunni jooksul, mõõdeti leostunud alumiiniumi kontsentratsioonideks 5,80-40,00 mg/l ehk ühest grammist tuhast leostus välja 0,0174-0,12 µg alumiiniumi (Baba ja Kaya, 2004). Kolumbias põletatud kivisöe lendtuha teatud katsed on andnud alumiiniumi leostumismääraks koguni 2700 µg ühe grammi tuha kohta (Talbot et al., 1978).

3. ALUMIINIUMI KÄITUMINE VESIKESKKONNAS NING MÕJU ORGANISMIDELE

3.1. Alumiiniumi lahustumine vesikeskkonnas

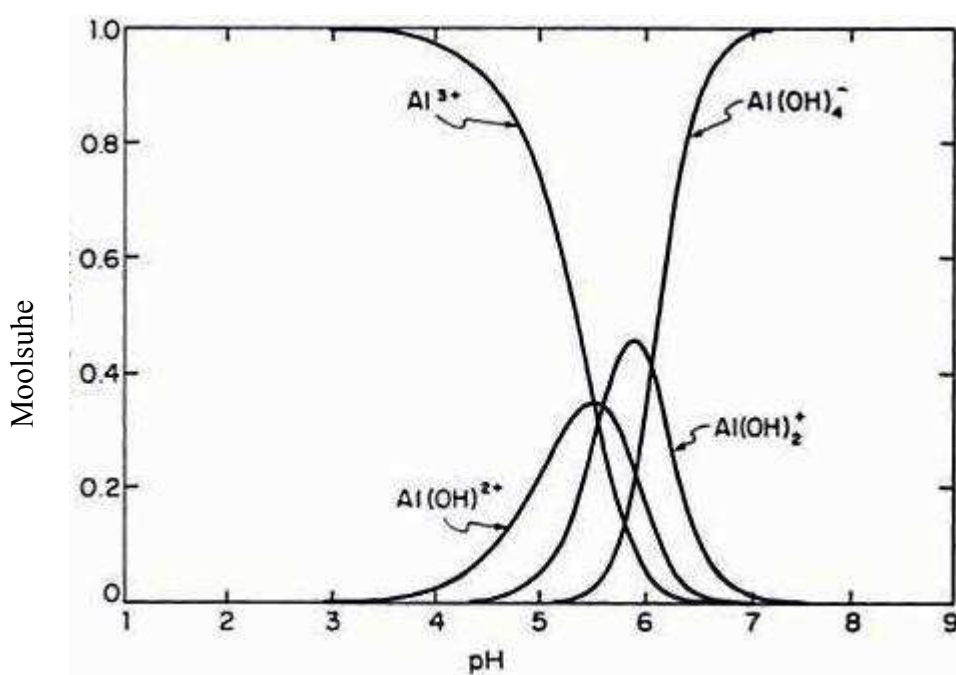
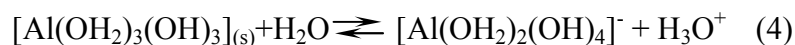
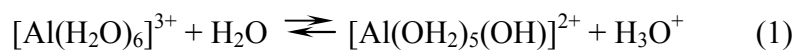
Alumiinium on levikult kolmas element maakeral hapniku ja räni järel. Seda võib leida väikestes kontsentratsioonides nii veest, pinnasest ning kõigist taime- ja loomakudedest. Enamikul looduses levivatel alumiiniumit sisaldavatel ühenditel on väga madal lahustuvus pH vahemikus 5-8 (joonis 2). Sellest tulenevalt on harvad juhud kui Al kontsentratsioonid lahuses ületavad 0,01 mg/l. Sellest kõrgemad kontsentratsioonid viitavad tavaliselt kolloidses vormis alumiiniumi olemasolule (Weiner, 2008).



Joonis 2. (a) amorfse $\text{Al}(\text{OH})_3$ ja (b) gibsiidi $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ lahustuvuse sõltuvus pH-st ning erinevate hüdraatunud vormide osakaal (Zhang et al., 2009, cit. Langmuir, 1997)

Happelises vesikeskkonnas, kui pH on väiksem kui 5,0 esineb alumiinium valdavalt $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ heksahüdraat alumiinium ioonina (Rayner-Canham, 1996). Keskkonna pH suurenemisel toimub astmeline deprotoniseerumine nagu on näidatud võrrandites 1-4 (Ramsden, 2000). Nõrgalt happelises keskkonnas, pH vahemikus 5,0-6,2 esinevad lahuses korraga kõik võrrandites 1-4 toodud alumiiniumi hüdratiseerunud vormid (joonis 3). $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OH})_3]$ on praktiliselt lahustamatu ning esineb lahuses valdavalt kolloidselt (Rayner-Canham, 1996). Kõrgematel pH väärtustel aga domineerib $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^-$

(Sigel ja Sigel, 1988). Keskkonna pH-st tingitud hüdratiseerunud alumiiniumi vormide osakaal kogu lahustunud alumiiniumist on toodud joonisel 3 (ei ole näidatud alumiiniumiga seotud vee molekulid).



Joonis 3. Alumiiniumiooni esinemise viis vesilahuses sõltuvalt pH väärtusest (Sigel ja Sigel, 1988).

Lisaks pH väärtusel mõjutab oluliselt alumiiniumi lahustumist tema esinemise vorm (joonis 2). Gibbsiidi ja amorfse alumiinium hüdroksiidi lahustuvus erineb umbes kolme magnituudi võrra. Nende lahustuvuskorrutise väärtused on vastavalt $10^{-31,2}$ ja $10^{-33,9}$ (Zhang et al., 2009).

Lisaks eelnevalt kirjeldatud alumiiniumi hüdratiseerunud vormidele, moodustuvad neutraalse pH lähedastel väärtustel anorgaanilised kompleksühendid. Tekkivad ühendid on

ebastabiilsed, kuid vaatamata sellele võivad lahuses püsida mitmeid aastaid. Kompleksühendite kontsentratsioon ning keemiline koostis sõltuvad keskkonna pH väärtusest, temperatuurist ja lahuse vanusest. Kõrgem temperatuur ning lahuse vanus soodustavad kompleksühendite moodustumist. Kirjanduse andmetel on enam levinud kompleksühenditeks $[Al_2(OH)_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$, $[Al_{10}(OH)_{22}]^{8+}$, $[Al_{13}(OH)_{30}]^{9+}$ ning mitmed kompleksid üldvalemiga $[Al_2(OH)_3]_n^{3+}$ (Cornelis, 2007).

Kirjanduses leidub andmeid, mille kohaselt mõjutavad räni ja magneesium lahuses alumiiniumi lahustumist kõrgete pH väärtuste juures. Tehtud katsetest selgub, et pH väärtustel 9,5-11 (Mg/Al suhe 8:1) vähendab magneesium märgatavalt alumiiniumi lahustuvust, hoides selle ca 0,2 mg/l. Lahustuva alumiiniumi hulk väheneb esimestel tundidel kiiresti jäädes siis pidama kontsentratsioonil ca 1 mg/l. Kui lahuse valmimisest on möödas 70 tundi hakkab Al kontsentratsioon uuesti aeglaselt kahanema, langedes järgneva 100 tunni jooksul väärtusteni ca 0,2 mg/l. Kui lahuses esineb ka räni, väheneb alumiiniumi kontsentratsioon katse alguses kiiresti ning esimese tunniga saavutatud nivoo enam katse käigus ei muutu. Väikesed lisatud räni kogused (Mg/Si/Al suhe 40/8/5 ja 8/3/1) vähendavad magneesiumi negatiivset mõju Al lahustumisele. Suurematel kontsentratsioonidel kiirendab räni alumiiniumi lahustuvuse vähenemist (Kvech ja Edwards, 2002). Alumiiniumi-räni võimalike komplekside moodustumisele on viidanud ka autorid, kes on uurinud erinevate lendtuhkade leostumiskarakteristikuid (Talbot et al., 1978; Roy ja Griffin, 1984; Camacho ja Munson-McGee, 2006; Tanaka ja Fujii, 2009). Arvatakse, et need kompleksid kontrollivad lahustunud alumiiniumi hulka, mitte aga vähelahustuva alumiiniumhüdrokksiidi teke. Samas viitavad autorid probleemi keerukusele ning nähakse täiendavate uuringute vajadust.

Mõju leostumise dünaamikale omab tuha osakeste suurus (Hansen et al., 1984). Väiksemad osakesed omavad suuremat eripinda ning süsteemi tasakaal saabub kiiremini. Katsed näitavad, et ka segamine kiirendab tasakaalu saabumist. Läbiviidud katsetes on ilmnenu, et segamise kiirus üle 300 pöörde minutis ei suurendanud enam alumiiniumi ja räni lahustumist. Tõenäoliselt suurematel segamiskiirustel saabub tasakaal väga kiiresti ning tuhaosakestest välja lahustunud Al ja Si seotakse amorfsetesse alumino-silikaatsetesse

kompleksidesse. Väiksematel kiirustel parandab segamiskiiruse kasv difusiooni tuhaosakeste pinnal ning alumiinium ja räni liiguvad küllastamata lahuse piirkondadesse. (Tanaka ja Fujii, 2009)

3.2. Alumiiniumi mõju inimese tervisele

Teadaolevalt ei ole alumiinium inimese organismile vajalik element (Williams, 1999). Looduses harilikult levivates kontsentratsioonides omab alumiinium väga nõrka toksilisust inimestele ja loomadele (Weiner, 2008). Inimese arvestuslikuks päevaseks Al doosiks on kirjanduses toodud valdavalt 5-10 mg (Soliman ja Zikovsky, 1999; Burtis et al., 2008). Enamus doosist saadakse harilikult toiduga. Joogiveega omastatav osa jääb tavaliselt alla 5%. Keskmiselt on inimese organismi poolt joogiveest omandatud alumiiniumi doos väike jäädes vahemikku 0,25-0,4% kehasse sisenenud doosist (Chemical fact sheet, interneti allikas). Veega kehasse sisenenud alumiiniumi omastamist ei mõjuta oluliselt vee karedus ega toidu kogus maos (Yokel et al., 2001).

Tavaliselt toiduga saadavad kontsentratsioonid suudab organism eemaldada vere filtratsioonil neerupäsmakeses. Inimesed, kes aga kannatavad neerupuudulikkuse all on suurem tõenäosus saada alumiiniumi mürgitus. Neerupuudulikkuse raviks kasutatakse dialüüsravi ei ole piisavalt efektiivne, et eemaldada alumiiniumit verest. Veelgi enam, praktikas on laialt levinud dialüüsiravi saavatele patsientidele oraalset alumiiniumit sisaldava geeli manustamine vähendamaks organismil fosfaatide omastamist. (Burtis et al., 2008)

Kui neerud alumiiniumit verest ei suuda eraldada toimub selle akumulatsioon. Al seob ennast valkudega nagu transferiin ning kantakse kiiresti mööda keha laiali. Kõrgenenud alumiiniumi tase veres põhjustab selle akumulatsiooni luustikus ja ajus. Luustikus asendab alumiinium kaltsiumit muutes nii luud pehmemaks ja põhjustades osteomalaatsiat. Alumiiniumi ladestumine luudes takistab normaalset kaltsiumi vahetust ning juba luude koostises olev kaltsiumit ei ole võimalik verre tagasi transportida. Kaltsiumi liikumist verre reguleerivad kõrvalkilpnäärmehormoon ja 1,25 dihidroksü vitamiin D. Alumiinium aga seostub kaltsiumi seostamistsentritesse ning põhjustab kõrvalkilpnäärme ebanormaalse

talituse, mis avaldub liiga madalas kõrvalkilpnäärmehormooni tasemes ning kõrgeenenud alumiiniumi tasemes veres ja luudes (Burtis et al., 2008).

Neerupuudulikkuse all kannatavatel patsientidel on täheldatud mikrotsütaarset ja hüpokroomset aneemiat. Uuringud on tõestanud, et aneemia haiguse kulgemise tõsidus on seotud otseselt alumiiniumi sisaldusega veres. Mikrotsütaarset ja hüpokroomset aneemiat põhjustab kehas akumulunud alumiinium, mis takistab raua omastamist ning seeläbi väheneb hemoglobiini süntees (Goyer ja Cherian, 1995).

Inimestel kes ei kannata neerupuuduse all jääb alumiiniumi sisaldus vereseerumis harilikult alla 6 µg/l. Kliinilised juhtumid viitavad, et patsientidel, kellel ei ole osteomalaatsia ega entsefalopaatia sümptomeid on tõenäoliselt alumiiniumi kontsentratsioon vereplasmas alla 20 µg/l ja kõrvalkilpnäärmehormooni tase üle 16 pmol/l. Alumiiniumi osatähtsusest osteomalaatsia ega entsefalopaatia põhjustamisest on põhjust rääkida kui selle kontsentratsioon veres on üle 60 µg/l ning kõrvalkilpnäärmehormooni tase alla 16 pmol/l (Burtis et al., 2008).

Alumiiniumi seost Alzheimeri tõvega hakati uurima kui täheldati patsientidel selle akumulustumist neurofibrillaarsetes tänkudes (Burtis et al., 2008). Veel ei ole üheselt tõestatud seos Al akumulumisega ajus ja Alzheimeri tõve vahel (Goyer ja Cherian, 1995; Burtis et al., 2008) ning kirjandusest võib leida erinevaid tulemusi andnud uuringuid (Berthon, 2002).

3.3. Alumiiniumi toksilisus teistel organismidele kõrgetel pH väärtustel

Alumiiniumi mõju organismidele väga aluselises keskkonnas on vähe uuritud. Valdavalt on kirjanduses vaadeldud alumiiniumi toksilisust erinevatele organismirühmadele happelises või neutraalses keskkonnas (Gensemer ja Playle, 1999).

Mõned uurijad on leidnud, et kõrgetel pH väärtusel (9,5-10,5) inhibeerib aluminaatioon kõrrelise *Distichilis spicata* var. *Stricta* võsude massi üle 60%. Lahuses leiduv $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ vähendas pH 10,5 juures taimel P, N, Mg, Ca ja K sisaldusi. Selle põhjuseks arvatakse

olevat alumiiniumi poolt esile kutsutavate komplekside moodustumine ning taimele vajalike elementide sidumine (Fuller ja Richardson, 1986).

Leitud on ka mungvigna (*Vigna Radita L.*) juurte kasvu aeglustumine aluselises keskkonnas. Selle põhjuseks aga ei nähta aluminaat iooni vaid arvatakse olevad taime juure otstel vähesel määral moodustuv $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, mis omab tugevat mõju juure kasvu inhibeerimisele (Kopittkel et al., 2005).

Lõhega (*Salmo Salar*) läbiviidud katsed ei avaldanud akuutset toksilisust alumiiniumi 350 $\mu\text{mol/l}$ kontsentratsiooni juures. Pärast kolme nädala pikkust katset avaldusid aga kaladel ca 300 % vere glükoosi taseme tõus, ca 30 % hematokriti taseme tõus ja ca 15 % vähenes vereplasmas Cl^- iooni sisaldus (Poléo ja Hytterød, 2003).

4. MATERJAL JA MEETODID

4.1. Filterkatsed

Järgnevalt kirjeldatud katsed viidi läbi projekti EU23687 „Põlevkivitööstuse jäätmaterjalide perspektiivne kasutamine fosfori sidumiseks reoveest” raames. Katse teostas töögrupp kuhu kuulusid K. Kirsimäe, M. Kõiv, Ü. Mander, R. Mõtlep, M. Liira, I. Ostonen, C. Vohla ja J. Juhanson 2006-2008 a.

4.1.1 Katseseadmete kirjeldus

Selgitamaks põlevkivi tuhasette kasutamise võimalusi filtermaterjalina fosfori eraldamiseks reoveest rajati AS Väätsa Prügila nõrgvee ja AS Tapa Vesi olmereovee järelpuhastid. Katseseadmete filtermaterjaliks kasutati põlevkivituhaplato setet, mis saadi AS Narva Elektri jaama Balti elektrijaama tuhaplatoolt nr 2. Töös kasutati pindmist, osaliselt karboniseerunud tuhasetet, mis purustati ning sõeluti avaga 16 mm ja 6 mm sõelatel.

Välikatsed viidi läbi AS-i Tapa Vesi reoveepuhasti ja AS-i Väätsa prügila territooriumil. Katsesüsteemide jaoks ehitati soojustatud katsemajad, mis aitasid vältida talvel süsteemide külmumist ning tagasid katsete kompaktsuse. Katsesüsteemi põhiosa moodustasid vertikaalse läbivooluga perioodiliselt koormatud filter ehk vertikaalfilter ja pidevalt veega küllastunud horisontaalse läbivooluga filter ehk horisontaalfilter. Vertikaalfiltris on reoveel lühike viibeaeg ja aeroobsed keskkonnatingimused. Horisontaalfiltris on reovee viibeaeg pikem ning valitsevad anaeroobsed tingimused.

Esmalt juhiti vesi vertikaalfiltrisse ning seejärel horisontaalfiltrisse. Heitvee juhtimiseks vertikaalfiltritest horisontaalfiltritesse paigutati nende vahele kaev, mis tagas vertikaalfiltri väljavooluvee kättesaadavuse (analüüside tegemiseks) ning horisontaalfiltri plaanipärase koormamise. Horisontaalfiltrile järgnes väljavoolukaev, kust oli eraldi kättesaadav horisontaalfiltri väljavoolu vesi.

Vertikaalfilter valmistati 1000 mm siseläbimõõduga ning horisontaalfilter 1200 mm siseläbimõõduga torudest. Torude kõrgus oli mõlemal juhul 1500 mm. Horisontaal ja vertikaalfilter täideti tuhasetega 1 meetri kõrguseni. Vertikaalfilter sisaldas 0,78 m³ ja

horisontaalfilter 1,13 m³ filtermaterjali. Kaevud valmistati 520 mm siseläbimõõduga torudest. Vertikaal ja horisontaalfiltri vahelise kaevu kõrguseks oli 700 mm ja horisontaalfiltrile järgneval kaevul 1500 mm.

Tapa olmereovee ning Väätsa prügila nõrgvee järelpuhastamiseks rajatud katseseadmed olid identsed, erines vaid sissevoolava reovee koostis. Katses kasutati Väätsa prügilas eelnevalt puhastatud nõrgvett ja Tapa olmereoveepuhasti väljavoolu. Vett pumbati filtersüsteemide vertikaalvoolulistele filtritele puhastite väljavoolukaevudest.

4.1.2 Katseseadmete töö kirjeldus ning analüüsitud parameetrid

Katseseadmete töölerakendamisel määrati filtrite vooluhulgaks 60 l/ööp. Hüdrauliliseks koormuseks vertikaalse läbivooluga filtrile oli 76,43 mm/d ja horisontaalse läbivooluga filtrile 53 mm/d. Ööpäevane reoveehulk, millega katseseadmeid koormati jaotati osadeks nii, et iga kahe tunni tagant pumbati vertikaalfiltrile 5 l reovett.

Katseseadmed alustasid tööd 12.09.2006. Katse kestis 4 kuud ning viimased mõõtmised teostati 16.01.2007. Mõlema süsteemi esimene proovivõtt toimus 14. septembril 2006. Proove võeti sagedusega umbes kord nädalas. Proovid võeti sisenevast veest vertikaalfiltri väljavoolust ja horisontaalfiltri väljavoolust. Kohapeal mõõdeti kõikide proovide pH-d. Laboratoorne analüüs tehti Tartu Keskkonnauuringute Keskuse laboris. Mõõdetud parameetrid ja analüüsimeetodite lühikirjeldused on toodud tabelis 7.

Tabel 7. Veeanalüüside meetodikad Tartu Keskkonnauuringute Keskuse laboris

Analüüs	Standardi nr. (millele analüüs vastab)	Metoodika lühikirjeldus
pH	ISO 10523	Elektrokeemiline määramine pH-meetriga , temp. 25°C
Kaltsium	EN ISO 11885	ICP-AES induktiivse plasma spektroskoopia
Kaalium	EN ISO 11885	ICP-AES induktiivse plasma spektroskoopia
Alumiinium	EN ISO 11885	ICP-AES induktiivse plasma spektroskoopia
Räni		Spektrofotomeetriline määramine, molübdatreaktiivi kompleksühend
Sulfaadid	EVS-EN ISO 10304-2	Ioonkromatograafiline määramine Suurte kontsentratsioonide ja väga saastunud proovide korral kasutati paralleelselt ka nefelomeetrilist määramist

4.2. Väikesemahulised katsed

4.2.1 Katsete kirjeldus

Lisaks eelnevalt kirjeldatud välikatsekatsete andmestikule teostati lühiajalisi ning väiksemamahulisi eksperimentaalseid uuringuid laboratooriumis. Katsete eesmärk oli selgitada alumiiniumi käitumist ning hinnata selle loodusesse vabanemise võimalusi tulenevalt hetkel kasutusel olevate tuhaladestamise meetoditest.

4.2.2 Tuha, tuhasette ja pulbi leostumise katse

Leostumiskatsed viidi läbi kasutades tolmpõletustehnoloogial tekkinud tuhka, tuhasetet ja pulpi. Pulbiks nimetatakse tuha ja vee segu vahekorras 1:20. Tuhasete koguti Eesti soojuselektrijaama põlevkivituhha platoolt ning see oli ca kuue kuu vanune. Värsket tuhka koguti Eesti soojuselektrijaama erinevatest tuhafiltritest ning segati kokku „keskmine tuhk“, mis sisaldas 42,4% kolde, 4,7% ökonomaiseri, 34,1% tsükloni, 13,5% elektrifilter nr 1, 3,1% elektrifilter nr 2 ja 0,7% elektrifilter nr 3 tuhka (Ots, 2004). Pulp koguti samuti Eesti soojuselektrijaamast. Valmistati vesilahused 50 g tuhka/setet ja 950 ml vett. Pulbile vett ei lisatud. Katse sooritati atmosfäärile avatult, toatemperatuuril ning segamist ei toimunud. Proove võeti 1, 3, 6, 12, 24, 48, 96 h järel 25 ml korraga ning filtreeriti koheselt läbi 0,45µm suuruse filtri ja paigutati külma (~5°C). Pärast katse lõppu mõõdeti proovide pH Meter Toledo pH meetriga ja Al sisaldus Perkin Elmer AAnalyst 100 leek-aatomabsorptsioon spektromeetriga.

4.2.3 Pulbi ja tuhaplatoo ringlusvee alumiiniumi sisalduse mõõtmine

Lisaks analüüsiti alumiiniumi sisaldusi Eesti soojuselektrijaama tuha pulbis ning tuhaplatool ringlevat vett, mida koguti tuhaplatoo ringlusveebasseini. Kogutud proovid filtreeriti laborisse jõudes koheselt läbi 0,45µm suuruse filtri. Seejärel mõõdeti proovide pH Meter Toledo pH meetriga ja Al sisaldus Perkin Elmer AAnalyst 100 leek-aatomabsorptsioon spektromeetriga.

4.2.4 Erineva vanusega tuhasette leostumise uurimine erinevatel tahkis/vesi vahekordades.

Võrdlemaks muutusi alumiiniumi vabanemises sõltuvalt tuha vanusest analüüsiti Eesti soojuselektrijaama põlevkivituha platoolt pärit ca 6 kuu vanust tuhasetet ning täielikult karboniseerunud vanemat tuhasetet. Katse viidi läbi erineva tuhasette/vee suhtega – 1:2, 1:3, 1:6. Katse sooritati atmosfäärile avatult, toatemperatuuril ning segamist ei toimunud. Katse kestis 96 h ning vaheproove ei võetud. Pärast katse lõppu proovid filtreeriti alandatud rõhul läbi 0,45 µm suuruse filtri. Seejärel proovide pH Mettler Toledo pH meetriga ja Al sisaldus Perkin Elmer AAnalyst 100 leek-aatomabsorptsioon spektromeetriga.

4.2.5 Analüüsiseadmete ja metoodika kirjeldus

Proovide pH mõõdeti koheselt pärast katse lõppu. Mõõtmiseks kasutati Mettler Toledo pH meetrit, mis enne igat kasutamise korda kalibreeriti 3 erineva pH väärtuse järgi (4,01/7,0/9,21). Saadud pH väärtuste täpsus on +/-0,002.

Alumiiniumi määramisel kasutati Perkin Elmer AAnalyst 100 leek-aatomabsorptsioon spektromeetrit (AAS). Kiirgusallikana kasutati mitme elemendi (Al-Ca-Cu-Fe-Mg-Si-Zn) määramiseks mõeldud õõneskatoodlampi. Alumiiniumi mõõtmiseks kasutati lainepikkust 309,3 nm ja ava 0,7 nm. Enne igat mõõtmist kalibreeriti seade ühe punkti järgi. Selleks kasutati eelnevalt valmistatud lahust, mille Al sisaldus 50 mg/l. Leegis kasutati kütusena atsetüleenilise voolukiirusega 2 l/min. Oksüdeerijana kasutati diämmastikoksiidi voolukiirusega 3,5 l/min. Kasutatud gaaside segu võimaldas saavutada kõrge põlemistemperatuuri (2900°C) ning tagas alumiiniumi ühendite lagunemise leegis. Mõõtmine toimus viie sekundi vältel. Tulemused saadi mõõtes kiirguse neeldumist leegis olevates Al aatomites ning selle keskmine väärtus arvutati automaatselt alumiiniumi kontsentratsiooniks lahuses. Kirjeldatud viie sekundilisi mõõtmisi korrati kolm korda ning lõplik tulemus anti nende mõõtmiste aritmeetilise keskmisena. Kirjeldatud seadme ja meetodi määramispiiriks on 0,5 mg/l.

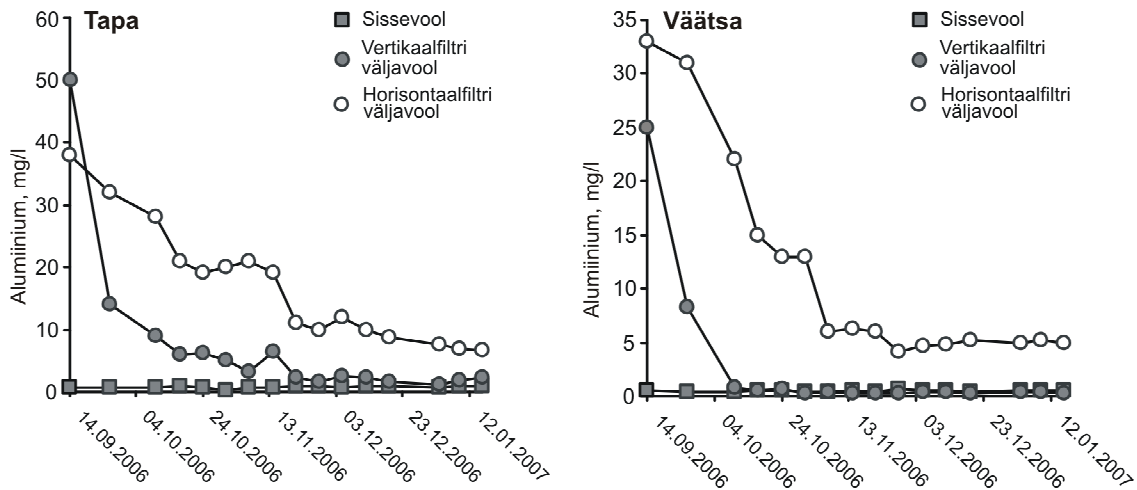
5. TULEMUSED

5.1. Suuremahulised välikatsed

5.1.1 *Alumiinium*

Alumiiniumi sisalduste variatsioon Tapa ja Väätsa katseseadmete sisse ja väljavoolus on toodud lisas 1 ja näidatud joonisel 4. Mõlema katseseadme sissevooludes on alumiiniumi sisaldused väga väiksed, jäädes alla 1 mg/l. Tapa filtersüsteemide väljavoolus olid algselt mõõdetud alumiiniumi kontsentratsioonid mõnevõrra kõrgemad (vertikaalfiltri väljavoolus 38,0 mg/l ja horisontaalfiltri väljavoolus 50,0 g/l) kui Väätsa filtersüsteemides (vertikaalfiltri väljavoolus 25,0 mg/l ja horisontaalfiltri väljavoolus 33,0 g/l). Tapa vertikaalfiltris vähenes alumiiniumi leostumine kiiresti esimestel nädalatel ning edasi toimus katseperioodi lõpuni leostumise vähenemise aeglustumine. Katse lõpuks oli vertikaalfiltri väljavoolus alumiiniumi sisaldused langenud alla 0,5 mg/l, mis on võrreldavad sissevoolus oleva alumiiniumi kontsentratsiooniga. Tapa horisontaalfiltri väljavoolus vähenes alumiiniumi sisaldus ühtlasemalt võrreldes teiste filtersüsteemidega. Väljavoolus mõõdetud kontsentratsioonid langesid katseperioodi lõpul alla 7 mg/l kuid see oli ikkagi ligikaudu seitsmekordselt kõrgem võrreldes sisendvee Al sisaldusega.

Väätsa vertikaalfiltris toimus kiire alumiiniumi leostumise vähenemine ning nelja nädala möödudes oli alumiiniumi kontsentratsioon langenud alla 1 mg/l. Väiksed leostumisnäitajad püsisid katse lõpuni. Väätsa horisontaalfiltris toimus esimestel nädalatel kiire alumiiniumi leostumine, mis pidurdus kui katse oli kestnud kaks kuud. Pärast seda toimus leostumise stabiliseerumine ning väljavoolus mõõdeti alumiiniumi kontsentratsioonideks ca 5 mg/l, mis tähendab rohkem kui viiekordset rikastumist.



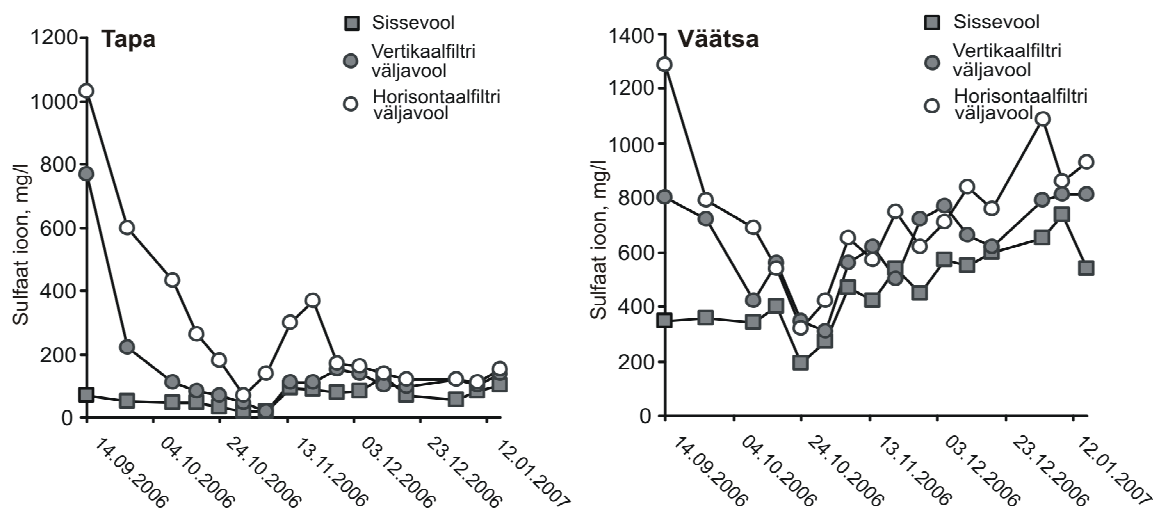
Joonis 4. Alumiiniumi sisalduse muutus Tapa ja Väätsa filtersüsteemides.

5.1.2 Sulfaat ioon

Sulfaatiooni sisaldused välikatsetes on toodud lisas 1 ja näidatud joonisel 5. Süsteemi siseneva heitvee SO_4^{2-} sisaldused on Tapa filtersüsteemides märgatavalt madalamad kui Väätsa filtersüsteemides, vastavalt 18-130 mg/l ja 190-740 mg/l. Selle tingib tõenäoliselt reovee erinev päritolu. Tapa süsteemides kasutatakse eelnevalt puhastatud olmereovett, Väätsa süsteemides aga prügila nõrgvett. Tapa vertikaalfiltris toimus katse algul intensiivne leostumine (maksimaalselt 770 mg/l), mis vähenes kiirest esimese paari nädala jooksul. Katse vältel toimus järjest aeglustuv sulfaadi vabanemine. Kaks kuud pärast katse algust olid väljavoolus mõõdetud sulfaadi sisaldused võrreldavad sissevoolu sisaldustega. Tapa horisontaalfiltri väljavoolus on SO_4^{2-} sisaldused katse alguses 113-260 mg/l võrra kõrgemad võrreldes vertikaalfiltriga. Leostumise intensiivsuse vähenemise dünaamika on sarnane vertikaalfiltris toimuvaga. Leostumine muutub minimaalseks kui katse on käinud ca 3 kuud.

Väätsa katsesüsteemide sissevoolus muutus sulfaadi sisaldus vahemikus 190-740 mg/l. Sellest tulenevalt muutusid oluliselt filtersüsteemide väljavoolus mõõdetud väärtused. Üldine leostumise vähenemise dünaamika oli sarnane Tapa süsteemidega. Algselt kõrged leostumise väärtused langesid paari kuu jooksul sissevooluga võrreldavate näitajateni. Siiski jäid vertikaal- ja horisontaalfiltri väljavooludes mõõdetud sisaldused mõnevõrra kõrgemaks võrreldes sissevoolus mõõdetutega. Viimasel paaril kuul kasvasid mõlema

filtersüsteemi väljavoolus registreeritud sulfaadi sisaldused. Selle tingis tõenäoliselt sissevoolus sisalduvate SO_4^{2-} kontsentratsiooni kasv.

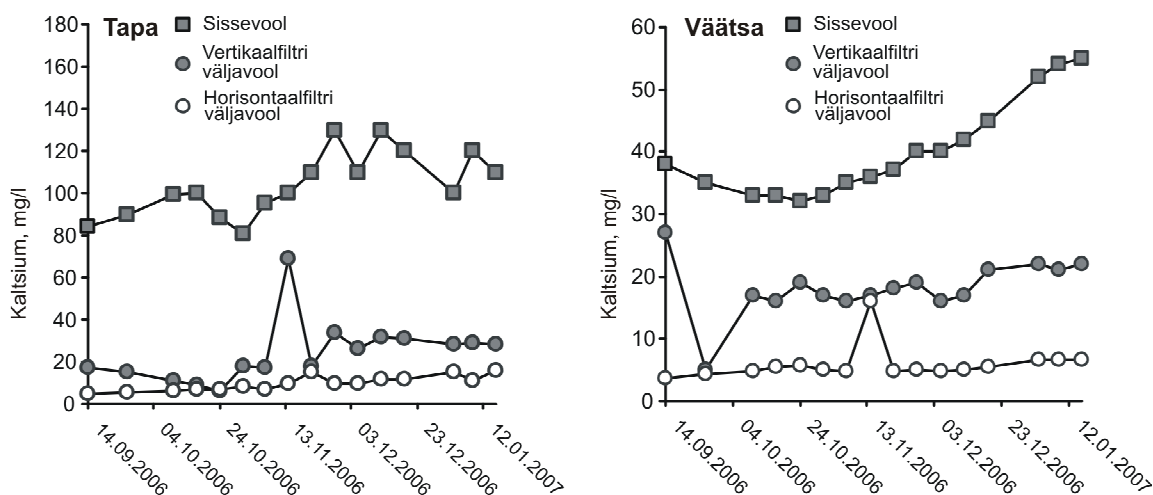


Joonis 5. Sulfaat iooni sisalduse muutus Tapa ja Väätsa filtersüsteemides.

5.1.3 Kaltsium

Kaltsiumi sisaldused välikatsetes on toodud lisas 1 ja näidatud joonisel 6. Kaltsiumi sisaldus vähenes nii Tapa kui Väätsa filtersüsteemides. Sissevoolus olid suuremad sisaldused Tapa katseseadmes, kus Ca kontsentratsioon varieerus vahemikus 80-140 mg/l. Väätsa katses mõõdetud sissevoolude väärtustes ei olnud nii suuri muutuseid ning sisaldused jäid mõnevõrra madalamaks muutudes vahemikus 35-55 mg/l. Tapa vertikaalfiltris vähenes Ca sisaldus väärtusteni 10-35 mg/l. Erandiks on üks anomaalne mõõtmistulemus 14. novembril 2006. Samas proovis mõõdeti ka väga madal pH (joonis 9). Horisontaalfiltris vähenes kaltsiumi sisaldus veelgi, jäädes väljavoolus alla 20 mg/l. Katse käigus oli näha kerge kaltsiumi sidumise vähenemine kuid see võib olla tingitud ka süsteemi siseneva vee kaltsiumi sisalduse varieerumisest.

Väätsa vertikaalfiltri väljavoolus püsisid kaltsiumi sisaldused katse käigus stabiilsena vahemikus 16-22 mg/l. Erandiks oli 26.09.2006 võetud proovi anomaalselt madal väärtus. Väätsa horisontaalfiltri väljavoolus vähenesid kaltsiumi sisaldused veelgi, kus väljavoolu kaltsiumi kontsentratsioon püsis stabiilsena terve katse jooksul varieerudes vahemikus 3-7 mg/l. Erandiks on 14.11.2006 võetud proov, kus määrati kaltsiumi sisalduseks 16 mg/l.



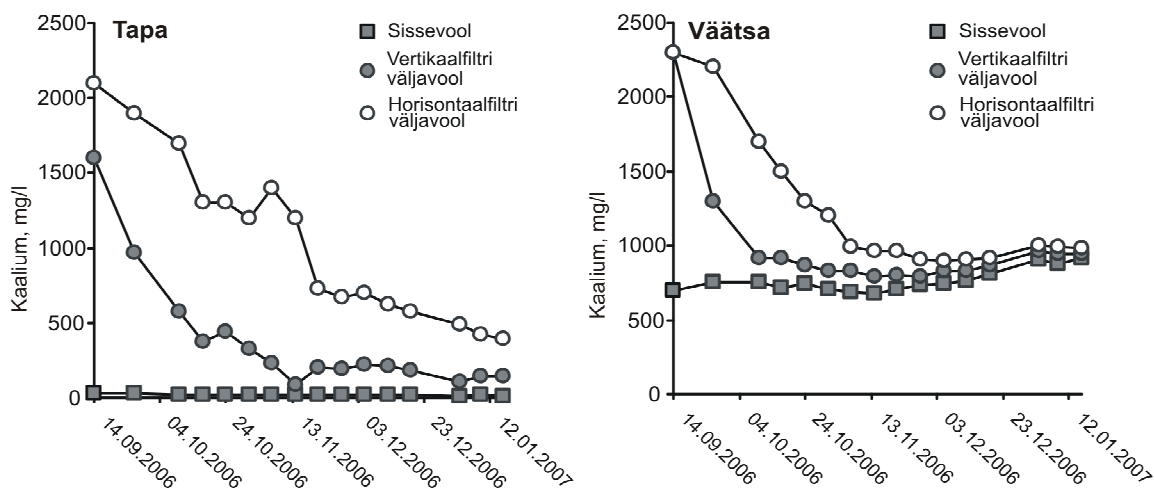
Joonis 6. Kaltsiumi sisalduse muutus Tapa ja Väätsa filtersüsteemides.

5.1.4 Kaalium

Kaaliumi sisaldused välikatsetes on toodud lisas 1 ja näidatud joonisel 7. Tapa kaseseadme sissevoolus olid K kontsentratsioonid väiksed (<30 mg/l). Väätsa katseseadme sissevoolus olid kaaliumi kontsentratsioonid märgatavalt kõrgemad (600-700 mg/l). Oluliselt suurem kaaliumi sisaldus Väätsa katsesüsteemi sissevoolus oli põhjustatud tõenäoliselt prügila nõrgvee koostisest.

Tapa Vertikaalfiltri väljavoolus mõõdeti algselt kõrgeid K sisaldused, mis küündisid kuni 1600 mg/l. Katse käigus leostumise intensiivsus vähenes ühtlaselt esimese kahe kuu jooksul. Pärast seda püsis leostumise intensiivsus suhteliselt stabiilsena. Kontsentratsioonid varieerusid vahemikus 83-220 mg/l. Katseperioodi lõpuni jäid vertikaalfiltri väljavoolus mõõdetud K sisaldused mõnevõrra kõrgemaks kui sissevoolus. Tapa horisontaalfiltris toimus algselt väga intensiivne K leostumine. Esimeses proovis mõõdeti kaaliumi kontsentratsiooniks üle 2000 mg/l. Katse käigus toimus suhteliselt ühtlane leostumise vähenemine. Katseperioodi lõpuks mõõdeti K sisalduseks horisontaalfiltri väljavoolus 390 mg/l, mis oli siiski veel märgatavalt kõrgem samal ajal filtri sissevoolus mõõdetud väärtusest (140 mg/l).

Väätsa vertikaalfiltris vähenes esimesel kuul kaaliumi sisaldus kiiresti. Pärast seda järgisid väljavoolus mõõdetud kontsentratsioonid sissevoolus mõõdetud väärtuseid, jäädes siiski ca 100 mg/l võrra kõrgemaks. Horisontaalfiltris vähenes kaaliumi leostumine pikema perioodi jooksul. Kolm kuud pärast katse algust oli näha, et K leostumine on sarnane vertikaalfiltri puhul kirjeldatuga.



Joonis 7. Kaaliumi sisalduse muutus Tapa ja Väätsa filtersüsteemides.

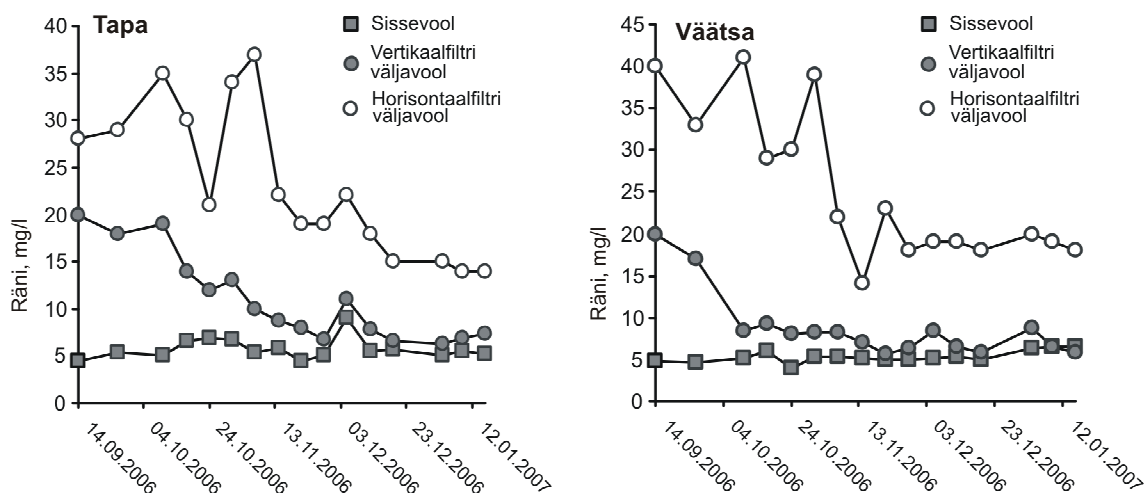
5.1.5 Räni

Räni sisaldused välikatsetes on toodud lisas 1 ja näidatud joonisel 8. Nii Tapa kui Väätsa filtersüsteemide sissevoolus püsisid Si kontsentratsioonid stabiilsed katse perioodi jooksul, jäädes enamuses mõõdetud proovides vahemikku 5-7 mg/l.

Tapa vertikaalfiltris toimus ühtlane räni leostumise vähenemine esimese 2,5 kuu jooksul. Pärast seda järgisid vertikaalfiltri väljavoolus mõõdetud räni kontsentratsioonid sissevoolus mõõdetud väärtuseid, jäädes 2-3 mg/l võrra kõrgemaks. Tapa horisontaalfiltris muutus katseperioodi alguses leostumise intensiivsus suurtes piirides. Pärast kahe kuu möödumist leostumise intensiivsuse varieerumine vähenes. Katseperioodi lõpuni jäid horisontaalfiltris mõõdetud räni kontsentratsioonid märgatavalt kõrgemaks kui sissevoolus.

Väätsa vertikaalfiltris toimus leostumise kiire vähenemine esimese kahe kuu jooksul. Pärast püsisid väljavoolus mõõdetud Si kontsentratsioonid stabiilsena (6,3-11 mg/l), jäädes siiski

mõnevõrra kõrgemaks kui sissevoolus mõõdetud väärtused. Väätsa horisontaalfiltris varieerus katseperioodi alguses leostumise intensiivsus suurtes piirides sarnaselt Tapa horisontaalfiltrile. Pärast 2,5 kuu möödumist katseperioodi algusest muutus leostumine stabiilseks ning väljavoolus mõõdetud sisaldused püsisid väärtustel ca 20 mg/l katse lõpuni.



Joonis 8. Räni sisalduse muutus Tapa ja Väätsa filtersüsteemides.

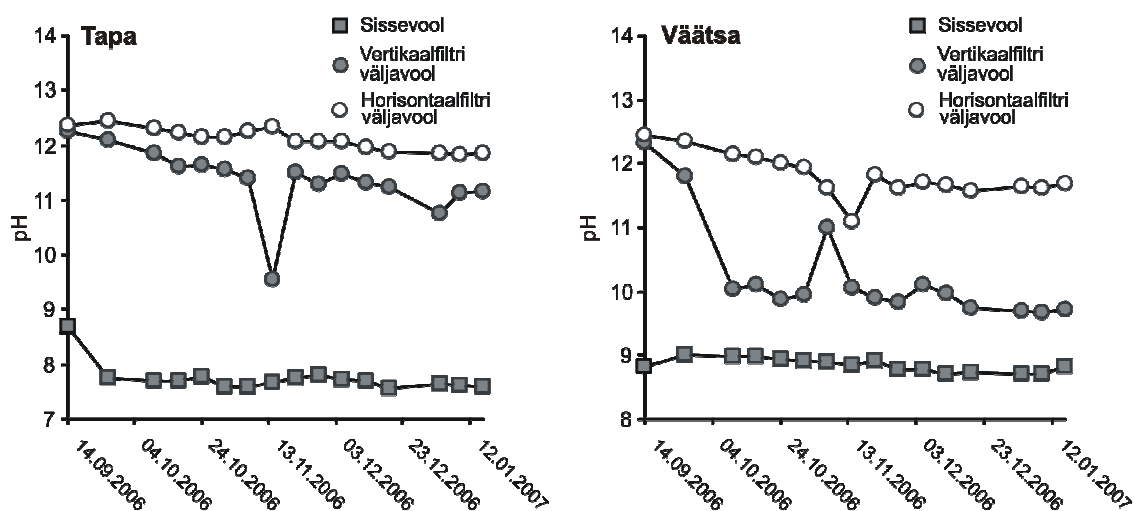
5.1.6 pH

Filtersüsteemi vee pH muutused välikatsetes on toodud lisas 1 ja näidatud joonisel 9. Sissevoolu pH väärtused katseseadmetes püsisid stabiilsena kogu katseperioodi vältel. Väätsa süsteemi sissevoolu pH väärtused olid ca ühe pH ühiku võrra kõrgemad kui Tapa süsteemi siseneval reoveel.

Katse alguses oli Tapa vertikaalfiltri väljavoolu pH kõrgem kui 12. Katse käigus toimus stabiilne pH vähenemine ning nelja kuu möödudes mõõdeti väljuva vee pH-ks 11,17. Anomaalsena kerkib esile 14.11.2006 võetud proovi ca ühe ühiku võrra madalam pH väärtus. Horisontaalfiltris toimus pH alanemine sarnaselt vertikaalfiltrile, kuid mõõdetud väärtused jäid pidevalt kõrgemaks.

Sarnaselt Tapa süsteemidele olid Väätsas algselt mõlema filtersüsteemi väljavoolus mõõdetud pH väärtused kõrgemad kui 12. Vertikaalfiltri väljavoolus toimus kiire pH

alanemine esimese kuu jooksul. Pärast seda oli jälgitav ühtlane, kuid märgatavalt aeglasem langus. Katse lõpuks olid pH väärtused langenud 9,71-ni. Horisontaalfiltrist väljuvas vees mõõdeti kogu katseperioodi jooksul aeglaselt vähenevaid pH väärtuseid. Katse kestel püsisid horisontaalfiltri väljavoolus mõõdetud väärtused ca kahe pH ühiku võrra kõrgemad kui vertikaalfiltri väljavoolus.

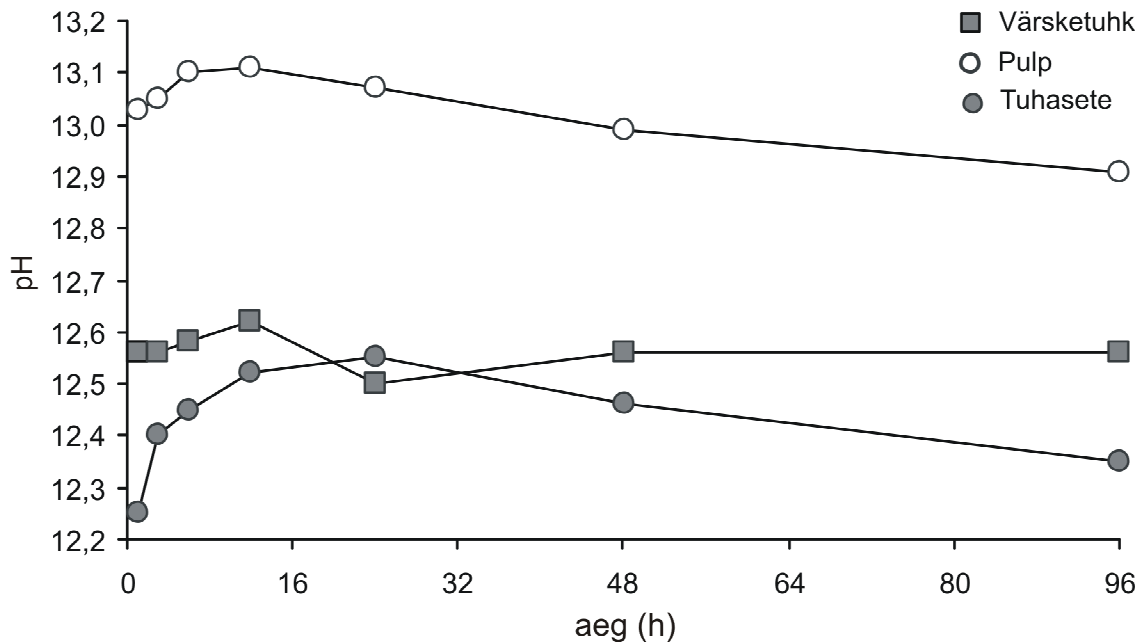


Joonis 9. pH sisalduse muutus Tapa ja Väätsa filtersüsteemides.

5.2. Väiksemahulised katsed

5.2.1 Tuha, tuhasette ja pulbi leostumise katse

Vee pH muutused tuha, tuhasette ja pulbi leostumiskatses on toodud lisas 1 ja näidatud joonisel 10. Katse algul mõõdeti kõrgeimad pH väärtused pulbis. Tuhasette ja värskel tuhal algne pH oli mõnevõrra madalam. Kõigil katsetel tõusid pH väärtused esimestel tundidel ning pH väärtused saavutasid maksimumi kui katse oli kestnud 12 h. Pärast seda hakkas tuhasette ja pulbi pH aeglaselt langema ning see trend jätkus katse lõpuni. Värskel tuhal mõõdeti 24 h möödudes katsest pH suhteliselt kiire langus. Järgneval mõõtmisel (48 h) oli pH väärtus jälle tõusnud ning püsis katse lõpuni muutumatuna. Alumiiniumi sisaldus jäi kõigis mõõdetud proovides alla AAS-i määramispiiri, milleks on 0,5 mg/l.



Joonis 10. pH muutus leostumiskatse käigus.

5.2.2 Pulbi ja tuhaplatoo ringlusvee alumiiniumi sisalduse mõõtmine

Tabelis 8 on toodud väärtused näitavad ootuspäraselt kõrgeid pH väärtuseid, kuid sarnaselt eelnevale leostumiskatsele jäid alumiiniumi sisaldused alla AAS-i määramispiiri.

Tabel 8 Pulbi ja tuhaplatool ringleva vee pH väärtus ja alumiiniumi sisaldus.

Proovi nimetus	pH	Alumiiniumi sisaldus (mg/l)
Pulp	12,94	<0,5
Tuhaplatoo ringlusvesi	12,81	<0,5

5.2.3 Erineva vanusega tuhasette leostumise uurimine erinevatel tahkis/vesi vahekordades.

Tabelis 9 on toodud ca 6 kuu vanuse tuhasette (värske tuhasete) ning täielikult karboniseerunud tuhasette (vana tuhasete) erineva kontsentratsiooniga vesilahuste pH väärtused ja alumiiniumi sisaldused. Vanal tuhasetel on pH väärtused rohkem kui kolme pH ühiku võrra väiksemad kui värskel tuhasetel. Olenemata tuha vanusest, pH väärtusest ja vee/tahkise suhtest jäid leostunud alumiiniumi sisaldused alla AAS-i määramispiiri

Tabel 9. Erineva vanusega tuhasette pH väärtus ja alumiiniumi sisaldus.

Proovi nimetus	pH	Alumiiniumi sisaldus (mg/l)
Värske tuhasete 1:2	12,51	<0,5
Värske tuhasete 1:3	12,61	<0,5
Värske tuhasete 1:6	12,55	<0,5
Vana tuhasete 1:2	9,21	<0,5
Vana tuhasete 1:3	9,20	<0,5
Vana tuhasete 1:6	8,75	<0,5

6. ARUTELU

Katsete tulemused näitasid märgatavat alumiiniumi vabanemist tuhasette leostumise välikatsetes (joonis 4). Mõlemas, nii Tapa kui ka Väätsa filtersüsteemi vertikaalfiltrites registreeriti maksimaalsed Al väärtused kohe katse alguses ning need vähenesid kiiresti katse käigus. Katse lõppedes ei näidanud mõõtmistulemused enam märkimisväärsed leostumist vertikaalfiltritest (<2 mg/l). Samas kahanesid horisontaalfiltrite väljavoolust mõõdetud alumiiniumi väärtused katse käigus ühtlasemalt ning ka katseperioodi lõppedes määrati endiselt märkimisväärsed alumiiniumi väljakannet (5-6 mg/l).

Alumiiniumi märgatavat vabanemist ei täheldatud karboniseerumata ja karboniseerunud tuhasette ning värske tuhaga läbiviidud laboratoorsetes (staatilise leostumise) katsetes. Al sisaldused olid väga madalad ka tuhaplatoodele juhitud värskes tuhapulbis ja põlevkivituhaplatoo ringlusvee kraavides ja basseinis.

Alumiinium on põlevkivituhas seotud peamiselt terrigeensete jääkfaaside (K-päevkivi) või alumosilikaatsete klaasifaasidega. Hüdratiseerunud tuhasettes esinevad lisaks eelnimetatud faasidele Al kandjatena ka kaltsium aluminaat ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) ja ettringiit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$). Ettringiit on hüdratiseerunud tuhasettes olulisim potentsiaalselt liikuva Al kandja. Eeldades ettringiidi täieliku lagunemist võib teoreetiliselt 1 grammi ettringiidi kohta vabaneda lahusesse ca 0.04 g alumiiniumit.

Alumiiniumi väikesed kontsentratsioonid värske tuha ja tuhapulbi leostumiskatsetes (<0.05 mg/l) viitab, et Al vabanemine terrigeensetest ja klaasifaasidest on aeglane või seotakse alumiinium kiiresti teistesse sekundaarsetesse faasidesse. Seda kinnitab peamiselt klaasifaaside lahustumisest pärineva kaaliumi ja räni (joonised 7 ja 8) erinev käitumine võrreldes alumiiniumiga. Lisaks sellele näitavad varasemad katsed, et tuha hüdratiseerumisel ei hakka ettringiit moodustuma kohe, vaid alles kahe nädala möödumisel hüdratiseerumise algusest (Liira et al., 2008).

Al vabanemist välikatsete tuhasetest võib selgitada ettringiidi lagunemisega, mis on peamine alumiiniumi sisaldav mineraal (tabel 5). Ettringiidi stabiilsust kontrollib olulisel

määral keskkonna pH. Ettringiit muutub ebastabiilseks kui pH langeb alla 10,7 (Myneni et al., 1998). Kiiret Al lahustumist vertikaalfiltrites võib selgitada filtritesse siseneva vee märgatavalt madalama pH-ga (joonis 9), mistõttu hakkab veega kokkupuutel filtermaterjalis leiduv ettringiit lahustuma, vabastades Al ja sulfaadi ioonid. Kuna vertikaalfiltrites on tuha ja vedeliku kokkupuuteaeg võrreldes horisontaalfiltri viibeajaga lühem, siis ei saavutata süsteem lahustumistasakaalu seisundit ning Al vabanemine on intensiivne ning reaktsiooni tasakaal on kallutatud ettringiidi lagunemise suunas. Leostumine aeglustub suhteliselt kiiresti (mõne kuu jooksul) kui valdav osa ettringiidist on lahustunud. Oluline on märkida, et ettringiidi stabiilsust mõjutab oluliselt ka CO₂ osarõhk atmosfääris ja karbonaat iooni sisaldus reovees, millede suurenemine soodustab ettringiidi lagunemist ning kaltsiumkarbonaadi teket (Grounds et al., 1988; Xiantuo et al., 1994).

Ettringiidi lagunemist kinnitavad varasemates leostumiskatsetes tehtud mineraloogilised uuringud (Kaasik et al., 2008) ning välikatsete filtermaterjalide mineraloogilised analüüsid (Kirsimäe et al., 2008). Samuti toetab ettringiidi kiiret lahustumist tuhafiltrites Al ja SO₄²⁻ sarnane leostumisdünaamikat (joonised 4 ja 5). Erinevalt alumiiniumist ja sulfaadist seotakse ettringiidi lagunemisel vabanenud kaltsium koheselt vähelahustuvaks kaltsiumkarbonaadiks ja kaltsiumfosfaadiks ning leostumist ei täheldata (joonis 7).

Ettringiidi lagunemise põhjused horisontaalfiltrites on mõnevõrra ebaselged. Süsteemi sissevoolava vee kõrged pH väärtused, peaksid tagama selle mineraali stabiilsuse. Veelgi enam, arvestades vertikaalfiltritest sissevoolavas vees sisalduvaid Al, Ca ja SO₄²⁻ kontsentratsioone peaks staatilises süsteemis olema termodünaamiliselt eelistatud ettringiidi tekke mitte vaadeldud lagunemine (Perkins ja Palmer, 1999). Tõenäoliselt on horisontaalfiltrides ettringiidi lagunemise põhjuseks mitu aspekti. Esiteks, kuigi vee liikumine horisontaalfiltrites on aeglane (keskmine viibeaeg 6 päeva), siis võib oletada, et selline vee liikumiskiirus on piisav, et takistada lokaalse termodünaamilise tasakaaluoleku moodustumist filtris. Teiseks, CO₂ ja fosfaatiooni juuresolekul on soodustatud vähemalt osa ettringiidi tasakaalulise lahustumise produktide (kaltsiumi) progresseeruv eemaldamine lahusest, mis nihutab tasakaalu lahustumisreaktsiooni saaduste suunas. Samuti võib

ettringiidi stabiilsust mõjutada süsteemi heterogeensus, muutes termodünaamiliselt efektiivsemaks mõne teise faasi formeerumise (nt Ca-sulfaadid) .

Al ja SO_4^{2-} kiire lahustumise intensiivsuse vähenemine vertikaalfiltris katse esimestel nädalatel (joonis 4 ja 5) on tõenäoliselt enim kontrollitud lühikese kontaktiajaga reovee ja filtermaterjali vahel. Selle tulemusena lahustused kõige kiiremini need ettringiidi kristallid, mis asusid tuhasette osakeste pindmises kihis ning omasid suurt kontaktpinda infiltreeruva heitveega. Peale pinnakihi ammendumist jääb lahuse viibeaeg filtris liiga lühikeseks, et lahustused sügavamal filtermaterjalis ja seega väiksema kontaktpinnaga ettringiidi kristallid.

Erinevalt dünaamilistest välikatsetes ei täheldatud Al leostumist staatilistes laboritingimustes läbiviidud tuhasette katsetes, kuigi tulenevalt kõrge pH väärtustest võiks eeldada, et alumiinium esineb lahuses $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ kujul. Tõenäoliselt saavutatakse nendes tingimustes koheselt lahustumistasakaal ning vabanev alumiinium seotakse koheselt sekundaarsete mineraalide koosseisu. Seda kinnitab katsete käigus kiiresti tõusnud vee pH väärtused kuni piirini, kus nii ettringiit, kui ka teine Al-faas - kaltsium aluminaat, püsivad stabiilsena ning kontrollivad Al-tasakaalu. Kuigi katsed viidi läbi atmosfäärile avatud tingimustes ei toimunud anumate aereerimist ning CO_2 difusioon läbi vedelik-gaas piirpinna ei olnud piisavalt intensiivne, et põhjustada ettringiidi märgatavat lagunemist läbi kaltsiumkarbonaadi kiire sadenemise.

Samasugust tasakaalulist mudelit võib oletada tuhapulbi ning tuhaplatoodel ringleva vee süsteemides mida samuti iseloomustavad väga madalad lahustunud alumiiniumi sisaldused (tabel 8). Seda võib seletada keskkonna kõrge pH väärtusega (joonis 10) ning dünaamilise tasakaalu tekkimisega, mistõttu alumiinium seotakse peamiselt ettringiidi ja kaltsium aluminaadi koosseisu ning ei vabane senikaua kui ei toimu moodustunud tasakaaluliste komponentide kiiret eemaldamist.

Tuhaplato analüüsides võib järeldada, et hetkel tagavad Balti ja Eesti soojuselektrijaamades kasutatavad põlevkivituha ladestamisemeetodid alumiiniumi

püsimise rasklahustuvate mineraalide koosseisus ning pärivad Al võimalikust leostumisest tulenevat keskkonnareostuse ohtu. Alumiiniumi leostumine põlevkivituhast muutub aktuaalseks kui pH väärtused langevad alla 10,7 ning toimub laguproduktide eemaldamine süsteemist. See tingib ettringiidi muutumise ebastabiilseks ning alumiiniumi vabanemise. Seejuures on oluline, et neutraalse pH lähedastel väärtustel ($\text{pH} < 8$) settib alumiinium peaaegu koheselt praktiliselt lahustumatu alumiiniumhüdroksiidina, kuid kõrgematel pH väärtustel püsib Al lahuses mobiilsena (joonis 2). Üks selliseid võimalike olukordi käivitub põlevkivituhafiltriite kasutamisel reoveepuhastuses. Filtrist läbivoolava reovee pH väärtus on piisavalt madal, et muuta ettringiit ebastabiilseks, samas toimub pidev laguproduktide ärakanne ning karbonaatiooni juurdekanne. See tingib alumiiniumi leostumise ning väljakande filtrit läbiva veega. Selle nähtuse oluliseks järeltuleks on vajadus langetada pH peale tuhasettefiltrit mitte ainult keskkonnanormatiivides nõutud pH tasemele ($\text{pH} 9$) vaid eelistatult pH 7-8-ni, et kindlustada kohe Al sadenemine hüdroksiididena sellega vältides Al sattumist keskkonda.

Alumiiniumi leostumine võib muutuda võimalikuks ka olukorras, kui põlevkivituhaga hakatakse täitma kaevandusi või kui soovitakse neutraliseerida püsireostusallikatena vaadeldavaid tuhaplatookomplekse. Mõlemal juhul võib aastatega langeda pH väärtused allapoole ettringiidi stabiilsuspiiri ning käivitub ettringiidi lagunemine. Kuna pH neuraliseerumine karbonaatsüsteemis on aeglane siis jääb vabanenud alumiinium mobiilseks. Lisaks tuleb arvestada, et ka kaevanduskäikudes toimub tänu intensiivsele põhjaveepumpamisele põlevkivikaevanduste depressioonilehtrites aeglane põhjaveeliikumine, mis soodustab alumiiniumi väljauhtumist.

Alumiiniumi vabanemine põlevkivituhast võib põhjustada leostumisevee toksilist toimet organismidele. Mungvignaga (*Vigna Radita L.*) tehtud katsetes avaldus alumiiniumi toksiline toime aluselises keskkonnas juba kontsentratsioonil $16 \mu\text{mol/l}$ (Kopittkel et al., 2005). Lõhega (*Salmo Salar*) läbiviidud katsetel avaldusid häiringud organismi talituses alumiiniumi $350 \mu\text{mol/l}$ kontsentratsiooni juures (Poléo ja Hytterød, 2003). Inimese päevased doosid küündivad harilikult mõne milligrammini (Soliman ja Zikovsky 1999).

Tähelepanu tuleb pöörata, et alumiiniumi toksilisus sõltub pH väärtusest. Sellest tulenevalt omab alumiinium eelkõige toksilist toimet kõrge pH ja Al sisaldusega kokkupuutuvatele organismidele. Näiteks on sellised põlevkivituhka kasutavate filtersüsteemide heitvee suublat elupaigana kasutavad organismid. Samas heitvee juhtimisel mõnda veekogusse toimub lahjendus, mis alandab pH väärtust ning Al kontsentratsiooni ja seeläbi vähendab alumiiniumi lahustuvust ja toksilist toimet elusloodusele.

Sotsiaalministri määruse „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid*“ kohaselt võib joogivees olla alumiiniumi sisaldus kuni 0,2 mg/l. Arvestades välikatsetes saadud alumiiniumi kontsentratsioone, mis küündisid kuni 50 mg/l, võib põlevkivituhaga kaevanduskäikude täitmisel võib lokaalselt tekkida piirkondi, kus põhjavesi on reostunud alumiiniumiga ning joogiks kõlbmatu.

Alumiiniumi käitumine põlevkivituha leostumisel

Lauri Joosu

KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärk on selgitada alumiiniumi käitumist põlevkivituha hüdratiseerumisel, põlevkivituha platoodel ja hüdratiseeritud tuhasette kasutamisel reoveepuhastuses. Põlevkivituha ja tuhasette vesilahustes on kõrge pH ning võiks eeldada alumiiniumi suurt lahustuvust ning sattumist keskkonda.

Uurimaks alumiiniumi vabanemist reoveepuhastuse filtersüsteemides, kasutati katseandmeid, mis koguti projekti EU23687 „Põlevkivitööstuse jäätmaterjalide perspektiivne kasutamine fosfori sidumiseks reoveest” raames. Lisaks teostati täiendavaid katseid laboris, mille eesmärk oli uurida alumiiniumi vabanemist põlevkivi tuhasetest selle ladestuspaikades.

Töö tulemusena selgus kõrge alumiiniumi vabanemine tuhasetet sisaldavatest filtersüsteemides. Arvatavasti vabaneb alumiinium ettringiidi mineraalist. Seda tingib vertikaalfiltrites peamiselt reovee suhteliselt madal pH, mis muudab ettringiidi ebastabiilseks. Ettringiidi lagunemise põhjused horisontaalse läbivooluga filtersüsteemides jäid mõnevõrra selgusetuks ning vajavad täiendavaid uuringuid. Tõenäoliselt põhjustab ettringiidi lagunemist erinevad tegurid. Reoveega pidevalt juurdekantavad karbonaat ja fosfaat ioonid soodustavad kaltsiumi sadenemist. Pidev vee liikumine ei võimalda termodünaamilise tasakaaluoleku moodustumist filtris. Lisaks võib ettringiidi stabiilsusele mõju avaldada süsteemi heterogeensus, muutes termodünaamiliselt efektiivsemaks mõne teise faasi formeerumise.

Läbiviidud laborikatsetes alumiiniumi vabanemist ei täheldatud. Tõenäoliselt seoti seal vabanev alumiinium peaaegu koheselt sekundaarsete mineraalide koosseisu või toimus alumiiniumi väga aeglane vabanemine. Lahuses esineva alumiiniumi sisaldused jäid alla 0,5 mg/l.

Katse tulemustest võib järeldada, et praegu kasutatavad põlevkivituha ladestusmeetodid säilitavad alumiiniumi immobiilsena ning ei valmista seeläbi ohtu keskkonnale.

Alumiiniumi leostumine on aga märkimisäärne põlevkivi tuhasette kasutamisel reoveepuhastuses, kus pidevalt siseneb süsteemi suhteliselt madala pH väärtusega reovesi, mis toob kaasa ettringiidi lagunemise. Samas toimub pidev karbonaatiooni juurdekanne, ning laguproduktide eemaldumine (sh. alumiinium) süsteemist.

Aluminium leaching dynamics from oil shale ash

Lauri Joosu

SUMMARY

The main objectives of this study was to determine aluminium leaching dynamics from fresh oil-shale ash, ash plateau sediments and from hydrated ash sediments in wastewater treating systems. Oil-shale ash and ash sediments cause high pH values when having a contact with water. Due to known aluminium behaviour in alkaline solutions it is expected to have high solubility in these conditions.

In this study there are used data which were obtained during project EU23687 “Oil-shale industry waste materials potential usage as phosphorus removal media”. In addition there was conducted series of laboratory experiments. Aim of these was to study aluminium leaching from oil-shale ash plateau sediments.

Experimental data shows high aluminium leaching from oil-shale ash sediments when used as filter media in wastewater treating systems. Presumably soluble aluminium derives from ettringite when it decays. Ettringite stability in vertical filters is mainly affected by wastewater relatively low pH values. Detail ettringite dissolution aspects in horizontal filters remain unclear and need further research. Presumably effects ettringite stability constant through flow which makes unable equilibrium formation. Also important role has carbonate and phosphate ions which are constantly entering system with wastewater causing Ca removal from solution and thereby ettringite dissolution. Furthermore ash-water system heterogeneous may have effect due to other minerals formation.

In laboratory experiments aluminium solubility did not exceed detection limit (0,5 mg/l). Presumably Al solubility was slow or soluble aluminium was almost immediately bound during secondary minerals formation (mainly ettringite and hydroaluminate).

Based on experimental results at the moment aluminium is immobilized in oil-shale ash heaps in minerals and is safe to environment. Aluminium leaching is significant when ash sediment is use as filter media in wastewater treating systems, where periodically water

with low pH enters the system and effecting ettringite stability. Same time constant through flow causes removal of soluble aluminium.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Aaloe, H., Bauert, H., Soesoo, A., Abe, A. 2006. Kukersiit – Eesti põlevkivi. GEOGuide Baltoscandia, Tallinn, 3.
- Aarna, A. 1989. Põlevkivi. Valgus, Tallinn, 117-119.
- Baba, A., Kaya, A. 2004. Leaching characteristics of solid wastes from thermal power plants of western Turkey and comparison of toxicity methodologies. *Journal of Environmental Management* 73 (3), 199-207.
- Berthon, G. 2002. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity. *Coordination Chemistry Reviews* 228 (2), 319-341.
- Burtis, C. A., Ashwood, E. R., D. E. Burns, D. E. 2008. *Tietz Fundamentals of Clinical Chemistry*, 6th edition, Saunders Elsevier, St. Louis, 2008, 605-606.
- Camacho, L. M., Munson-McGee, S. H. 2006. Anomalous transient leaching behavior of metals solidified/stabilized by pozzolanic fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 137 (1), 144-151.
- Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann K. 2007. *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine, and Occupational Health*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 8-18.
- Fuller, R. D., Richardson, C. J. 1986. Aluminate Toxicity as a Factor Controlling Plant Growth in Bauxite Residue. *Environmental Toxicology and Chemistry* 5 (10), 905-915.
- Gensemer, R. W., Playle, R. C. 1999. The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29 (4), 315-450.
- Goyer, R. A., Cherian, M. G. 1995. *Toxicology of Metals: Biochemical Aspects*, Springer-Verlag, Berlin, 141-153.
- Grounds, T., Midgley, H G., Novell, D V. 1988. Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide. *Thermochimica Acta* 135, 347-352.
- Hansen, L. D., Silberman, D., Fisher, G. L., Eatough, D. J. 1984. Chemical speciation of elements in stack-collected, respirable-size, coal fly ash. *Environmental Science Technology* 18 (3), 181-186.

- Kaasik, A., Vohla, C., Mõtlep, R., Mander, Ü., Kirsimäe, K. 2008. Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research* 42 (4-5), 1315-1323.
- Kattai, V. 2000. Eesti põlevkivi: geoloogia, ressurs, kaevandamistingimused. Akadeemia Trükk, Tallinn, 20.
- Kespre, T. 2004. Eesti soojuselektrijaama tuhaplatoo setete mineroloogia. Magistritöö. 33. Käsikiri TÜ geoloogia instituudi raamatukogus.
- Kirsimäe, K., Kõiv, M., Vohla, C., Mõtlep, R., Liira, M., Ostonen, I., Juhanson, J. 2008. Põlevkivitööstuse jäämaterjalide perspektiivne kasutamine fosfori sidumiseks reoveest. Aruanne,
- Kopittkel, P.M., Menzies¹, N.W., Blamey, F.P.C., 2005. Rhizotoxicity of aluminate and polycationic aluminium at high pH. *Plant and Soil* 266 (1-2), 177-186.
- Kvech, S., Edwards, M. 2002. Solubility controls on aluminum in drinking water at relatively low and high pH, *Water Research* 36 (17), 356-4368.
- Kõiv, M., Kriipsalu, M., Vohla, C., Mander, Ü. 2009. Hydrated oil shale ash and mineralized peat as alternative filter materials for landfill leachate treatment in vertical flow constructed wetlands. *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (2), 189 - 195.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall inc., California, 245-255.
- Liira, M., Kirsimäe, K., Kuusik, R., Mõtlep, R. 2009. Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions. *Fuel* 88 (4), 712-718.
- Myneni, S. C. B., Traina, S. J. Logan, J. 1998. Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K. *Chemical Geology* 148 (1-2), 1-19.
- Ots, A. 2004. Põlevkivi põletustehnika. Tallinna Raamatutrükikoda, Tallinn, 20-99.
- Paat, A., Traksmäa, R. 2002. Investigation of mineral composition of Estonian oil-shale ash using X-ray diffractometry. *Oil Shale* 19 (4), 373-387.
- Paat, A., Traksmäa, R. 2005. Investigation of mineral composition of oil shale ash stored in ash field of the Baltic Power Plant. *Oil Shale* 22 (3), 445-441.

- Perkins, R. B., Palmer, C. D. 1999. Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (13-14), 1969-1980.
- Poléo, A. B. S., Hytterød, S. 2003. The effect of aluminium in Atlantic salmon (*Salmo salar*) with special emphasis on alkaline water. *Journal of Inorganic Chemistry* 97 (1), 89-93.
- Puura, E. 1992. Oil Shale Ash from Thermal Power Plants In Estonia: Its Disposal and Possible Uses. *Magistritöö*. 31-34. Käsikiri TÜ geoloogia instituudi raamatukogus.
- Ramsden, E. N. 2000. A-Level Chemistry, fourth edition. Nelson Thornes Ltd, Cheltenham, 371-372.
- Raukas, A., Teedumäe, A. 1997 Geology and mineral resources of Estonia. Tallinna Raamatutrükikoda, Tallinn, 380-423.
- Rayner-Canham, G. 1996. Descriptive Inorganic Chemistry. W. H. Freeman and Company, New York, 211-214.
- Roy, W. R., Griffin, R. A. 1984. Illinois Basin Coal Fly Ashes. 2. Equilibria Relationship and Qualitative Modeling of Ash-Water relations. *Environmental Science Technology* 18 (10), 739-742.
- Sigel, H., Sigel, A. 1988. Aluminium and it's Role in Biology, Marcel Dekker Inc., New York, 11-13.
- Soliman, K., Zikovsky, L. 1999. Concentrations of Al in food sold in Montreal, Canada, and its daily dietary intake. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 242 (3), 807-809.
- Zhang, J., Klasky, M., Letellier, B. C. 2009. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials* 384 (2), 175–189.
- Talbot, R. W., Anderson, M. A., Andre, A. W. 1978. Qualitative model of heterogeneous equilibriums in a fly ash pond. *Environmental Science Technoogy*. 12 (9), 1056–1062.
- Tanaka, H., Fujii, A. 2009. Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Advanced Powder Technology* 20 (5), 473-479.
- Velts, O., Uibu, M., Rudjak, I., Kallas, J., Kuusik, R. 2009. Utilization of oil shale ash to prepare PCC: leachability dynamics and equilibrium in the ash-water system.

- Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9). Washington DC, USA, 1 (1), 4843 – 4850.
- Vohla, C., Alas, R., Nurk, K., Baatz, S., Mander, Ü. 2007. Dynamics of phosphorus, nitrogen and carbon removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Science of the Total Environment* 380 (1-3), 66-74.
- Walton, J. R. 2007. A longitudinal study of rats chronically exposed to aluminum at human dietary levels. *Neuroscience Letters* 412 (1), 29-33.
- Walton, J. R. 2009. Functional impairment in aged rats chronically exposed to human range dietary aluminum equivalents. *NeuroToxicology* 30 (2), 182-193.
- Weiner, E. R. 2008. Applications of Enviromental Aquatic Chemistry: a Practical Guide, second edition. CRC Press, Boca Raton, 369-371.
- Williams, R. J. P. 1999. What is wrong with aluminium?: The J.D. Birchall memorial lecture. *Journal of inorganic biochemistry* 76 (2), 81-88.
- Õispuu, L., Randmann, R., Rootamm, R., Ingermann, K. 1999. The features, of oil shale burnt at Estonian power plants in 1959-1997. *Oil Shale* 16 (3), 273-282.
- Xiantuo, C., Ruizhen, Z., Xiaorong, C. 1994. Kinetic study of ettringite carbonation reaction. *Cement and Concrete Research* 24 (7), 1383-1389.
- Yokel, R. A., Rhineheimer, S. S., Brauer, R. D., Sharma, P., Elmore, D., McNamara, P. J. 2001. Aluminum bioavailability from drinking water is very low and is not appreciably influenced by stomach contents or water hardness. *Toxicology* 161 (1-2), 93-101.

Interneti viited

- Eesti Energia Kaevandused AS tootmistegevus, <http://www.ep.ee/?id=22061>, viimati allalaetud 7.11.2009.
- Eesti Energia kaevandused AS müügitegevus, <http://www.ep.ee/?id=22060>, viimati allalaetud 7.11.2009.
- Eesti Energia Narva Elektriijaamad AS tooted, http://www.powerplant.ee/est_05.php, viimati allalaetud 7.11.2009.
- Chemical fact sheet, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/aluminiumsum.pdf, viimati alla laetud 24.11.2009

LISA 1

Tabel 10. Tapa välikatse analüüside tulemused

Kuupäev	Alumiinium (mg/l)			Sulfaat (mg/l)			Kaltsium (mg/l)			Kaalium (mg/l)			Räni (mg/l)			pH		
	S	V	H	S	V	H	S	V	H	S	V	H	S	V	H	S	V	H
14.09.2006	0,62	50,00	38,00	67	770	1030	84,0	17,0	5,1	31	1600	2100	4,4	20,0	28,0	8,70	12,27	12,36
26.09.2006	0,73	14,00	32,00	50	220	600	90,0	15,0	5,7	27	970	1900	5,4	18,0	29,0	7,76	12,10	12,45
10.10.2006	0,78	9,00	28,00	47	110	430	99,0	11,0	6,5	20	570	1700	5,0	19,0	35,0	7,70	11,85	12,32
17.10.2006	0,82	6,00	21,00	44	85	260	100,0	8,8	7,2	21	370	1300	6,6	14,0	30,0	7,70	11,62	12,23
24.10.2006	0,65	6,20	19,00	30	67	180	88,0	6,4	7,2	15	440	1300	6,9	12,0	21,0	7,77	11,64	12,16
31.10.2006	0,23	5,00	20,00	19	44	70	81,0	18,0	8,0	21	330	1200	6,7	13,0	34,0	7,58	11,56	12,15
07.11.2006	0,75	3,20	21,00	18	17	140	95,0	17,0	6,6	17	230	1400	5,3	10,0	37,0	7,58	11,40	12,25
14.11.2006	0,69	6,40	19,00	90	110	300	100,0	69,0	10,0	18	83	1200	5,9	8,8	22,0	7,68	9,56	12,35
21.11.2006	0,83	2,30	11,00	87	110	370	110,0	18,0	15,0	16	200	730	4,4	7,9	19,0	7,76	11,51	12,06
28.11.2006	0,90	1,60	10,00	77	150	170	130,0	34,0	10,0	16	190	670	5,1	6,8	19,0	7,80	11,30	12,07
05.12.2006	0,73	2,50	12,00	82	140	160	110,0	26,0	9,7	16	220	700	9,1	11,0	22,0	7,73	11,48	12,08
12.12.2006	0,83	2,40	9,80	130	100	140	130,0	32,0	12,0	15	210	620	5,5	7,8	18,0	7,70	11,33	11,96
19.12.2006	0,87	1,60	8,70	69	98	120	120,0	31,0	12,0	16	180	570	5,6	6,6	15,0	7,57	11,24	11,87
03.01.2007	0,79	1,20	7,50	57	120	120	100,0	28,0	15,0	13	110	490	5,0	6,3	15,0	7,64	10,76	11,86
09.01.2007	0,86	1,80	7,00	84	100	110	120,0	29,0	11,0	15	140	420	5,5	6,9	14,0	7,62	11,12	11,83
16.01.2007	0,86	2,30	6,60	99	140	150	110,0	28,0	16,0	11	140	390	5,2	7,4	14,0	7,59	11,17	11,85

S - Kontsentratsioon vertikaalfiltri sissevoolus, V – Kontsentratsioon vertikaalfiltri väljavoolus, H – Kontsentratsioon horisontaalfiltri väljavoolus

Tabel 11. Väätša välikatse analüüside tulemused

Kuupäev	Alumiinium (mg/l)			Sulfaat (mg/l)			Kaltsium (mg/l)			Kaalium (mg/l)			Räni (mg/l)			pH		
	S	V	H	S	V	H	S	V	H	S	V	H	S	V	H	S	V	H
14.09.2006	0,55	25,00	33,00	350	800	1290	38,0	27,0	3,7	700	2300	2300	4,8	20,0	40,0	8,83	12,33	12,45
26.09.2006	0,43	8,30	31,00	360	720	790	35,0	5,0	4,3	750	1300	2200	4,7	17,0	33,0	9,01	11,80	12,36
10.10.2006	0,36	0,84	22,00	340	420	690	33,0	17,0	4,7	750	920	1700	5,2	8,4	41,0	8,98	10,04	12,15
17.10.2006	0,58	0,48	15,00	400	560	540	33,0	16,0	5,5	720	920	1500	6,0	9,3	29,0	8,99	10,11	12,09
24.10.2006	0,48	0,67	13,00	190	350	320	32,0	19,0	5,8	740	870	1300	4,0	8,1	30,0	8,94	9,88	12,00
31.10.2006	0,41	0,25	13,00	270	310	420	33,0	17,0	5,0	710	830	1200	5,4	8,2	39,0	8,91	9,94	11,94
07.11.2006	0,40	0,42	6,00	470	560	650	35,0	16,0	4,8	690	830	990	5,4	8,3	22,0	8,90	11,00	11,61
14.11.2006	0,48	0,30	6,30	420	620	570	36,0	17,0	16	680	790	960	5,2	7,0	14,0	8,84	10,06	11,10
21.11.2006	0,46	0,27	6,00	540	500	750	37,0	18,0	4,9	710	800	960	4,9	5,7	23,0	8,92	9,91	11,82
28.11.2006	0,73	0,22	4,20	450	720	620	40,0	19,0	5,0	730	790	910	5,0	6,4	18,0	8,79	9,84	11,62
05.12.2006	0,48	0,38	4,70	570	770	710	40,0	16,0	4,9	740	830	900	5,1	8,5	19,0	8,77	10,11	11,72
12.12.2006	0,47	0,35	4,80	550	660	840	42,0	17,0	5,1	760	830	910	5,3	6,5	19,0	8,72	9,96	11,67
19.12.2006	0,40	0,31	5,20	600	620	760	45,0	21,0	5,6	810	870	920	5,0	5,9	18,0	8,74	9,73	11,58
03.01.2007	0,54	0,45	5,00	650	790	1090	52,0	22,0	6,7	910	960	1000	6,3	8,8	20,0	8,70	9,69	11,65
09.01.2007	0,56	0,39	5,20	740	810	860	54,0	21,0	6,6	880	940	990	6,5	6,6	19,0	8,70	9,67	11,62
16.01.2007	0,55	0,33	5,00	540	810	930	55,0	22,0	6,7	920	940	980	6,5	5,9	18,0	8,82	9,71	11,68

S - Kontsentratsioon vertikaalfiltri sissevoolus, V – Kontsentratsioon vertikaalfiltri väljavoolus, H – Kontsentratsioon horisontaalfiltri väljavoolus

Tabel 12. Laboris teostatud leostumiskatse käigus toimunud pH muutused erineva vanusega tuhaga.

	1 h	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	96 h
Värske tuhk	12,56	12,56	12,58	12,62	12,50	12,56	12,56
Tuhasete	12,25	12,40	12,45	12,52	12,55	12,46	12,35
Pulp	13,03	13,05	13,10	13,11	13,07	12,99	12,91